



ALEXANDRE DA
SILVA VIEIRA

**HARMONIZAÇÃO E MELHORAMENTO
DE PROCESSOS, RELATIVOS AO
CONTROLO EM CONTÍNUO DE
SOLUÇÕES DE PASSIVAÇÃO À BASE
DE CRÓMIO (III) E ÁCIDO
CLORÍDRICO, NAS LINHAS DE
PRODUÇÃO**

Relatório de Estágio do Mestrado em
Engenharia Biológica e Química

ORIENTADOR

Professora Doutora Raquel Duarte

SUPERVISOR

Engenheira Sandra Lopes

Setembro de 2021

ALEXANDRE DA
SILVA VIEIRA

**HARMONIZAÇÃO E MELHORAMENTO
DE PROCESSOS, RELATIVOS AO
CONTROLO EM CONTÍNUO DE
SOLUÇÕES DE PASSIVAÇÃO À BASE
DE CRÓMIO(III) E ÁCIDO
CLORÍDRICO, NAS LINHAS DE
PRODUÇÃO**

JÚRI

Presidente: Professora Doutora Maria de Lurdes de
Figueiredo Gameiro, ESTBarreiro/IPS

Orientadora: Professora Doutora Raquel Alexandra
Galamba Duarte, ESTBarreiro/IPS

Vogal: Professor Doutor João Carlos Salvador Santos
Fernandes, Instituto Superior Técnico, Universidade
de Lisboa

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano. Mas o que seria o oceano se não infinitas gotas?”

Isac Newton

Agradecimentos

Expresso o meu sincero agradecimento e reconhecimento a todas as pessoas que me acompanharam nesta jornada e que de alguma forma ajudaram e contribuíram para a realização e concretização desta tese de mestrado.

Agradeço à direção da empresa Lusosider Aços Planos S.A. por me ter proporcionado a oportunidade de estagiar nas suas instalações.

Agradeço à Eng. Sandra Lopes pela orientação, disponibilidade, paciência e simpatia, pelos conhecimentos transmitidos e auxílio em todas as atividades desenvolvidas deste trabalho, crucial para a finalização deste trabalho e percurso académico.

Agradeço ao Eng. Luís Baião pelo acompanhamento, motivação, pelos conselhos e experiências partilhadas, transmissão de conhecimentos e espírito de entre ajuda disponibilizado sempre durante o estágio.

Agradeço ao Eng. David Ferra pelo acompanhamento, estímulo e boa disposição, transmissão de conhecimentos e ajuda disponibilizada durante todo o estágio, fundamental para a conclusão deste trabalho.

Agradeço à professora Dr. Raquel Duarte pela orientação, partilha de conhecimento, boa disposição e disponibilidade demonstrada ao longo deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas da empresa que colaboraram e contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Agradeço também aos meus colegas e amigos com quem partilhei estes anos de curso, em especial ao Nuno e à Flávia pelo companheirismo, motivação e entre ajuda.

Agradeço à minha namorada Cláudia pela força, carinho, compreensão e apoio incondicional para a conclusão deste trabalho.

Agradeço à minha família e amigos, um especial obrigado pelo apoio, motivação e acompanhamento dado ao longo desta minha jornada.

RESUMO

Atualmente, o setor siderúrgico em Portugal sofre de uma forte competitividade proveniente dos mercados internacionais, tornando-se necessário investir de forma contínua no seu desenvolvimento, nomeadamente em melhorias nos processos de fabrico e na qualidade dos produtos comercializados, permitindo a prática de preços mais competitivos e consequente aumento da segmentação geográfica de mercado. Como tal, torna-se necessário apostar em sistemas de gestão para todas as áreas que envolvam valor, de forma a controlar e monitorizar todas as atividades para uma produção mais eficiente e com menores custos associados.

Neste âmbito, o trabalho desenvolvido surgiu da oportunidade de melhorar o controlo das matérias subsidiárias utilizadas nos processos das linhas de decapagem e de galvanização, constatando-se através dos dados recolhidos referentes às condições de operação das linhas de produção que o método de controlo adotado pela empresa poderia ser melhorado.

O estudo desenvolvido consistiu em diversos ensaios em contexto laboratorial, pesquisa ao nível académico e contato com diversas empresas especializadas em instrumentação para encontrar e analisar uma vasta gama de tecnologias que promovessem um controlo preciso e contínuo das concentrações destas soluções ao longo dos processos de fabrico.

Os resultados obtidos permitiram evidenciar, de um ponto de vista técnico e económico, quais as tecnologias que melhor se adaptam às condições de operação das respetivas linhas de produção em relação ao custo/qualidade, de forma a tornar o projeto um investimento rentável e benéfico para a empresa.

Palavras-Chave: Decapagem, Cromatagem, HCl, Cr (III), Controlo de processo.

ABSTRACT

Currently, the steel sector in Portugal suffers from strong competitiveness from international markets, becoming necessary to invest continuously in its development, namely in improvements in manufacturing processes and in the quality of the products commercialized, allowing the practice of more competitive prices and consequent increase in geographic market segmentation.

As such, it is necessary to invest in management systems for all areas that involve value, in order to control and monitor all activities for a more efficient production and with lower associated costs.

In this context, the work developed came from the opportunity to improve the control of subsidiary materials used in the processes of pickling and galvanizing lines, verifying through the data collected regarding the operating conditions of the production lines that the control method adopted by company could be improved.

The developed study consisted of several tests in a laboratory context, academic research and contact with several companies specialized in instrumentation to find and analyze a wide range of analytical chemical technologies, which promote a precise and continuous control of the concentrations of these solutions throughout the manufacturing processes.

The results obtained allowed to evidence, from a technical and economic point of view, which technologies are best suited to the operating conditions of the respective production lines in relation to cost/quality, in order to make the project a profitable and beneficial investment for the company.

Keywords: Pickling, Chromatation, HCl, Cr (III), Process control.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Enquadramento ao tema	1
2. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA	3
2.1 Descrição sumária da atividade.....	3
2.2 Produtos – Mercados: Segmentação de mercado onde atua	4
2.3 Processo de fabrico.....	5
2.4 Descrição da linha de decapagem.....	9
2.5 Descrição da zona dos tanques de decapagem	13
2.5.1 Ácido clorídrico: matéria subsidiária da linha de decapagem.....	13
2.5.2 Condições de operação dos tanques de decapagem	13
2.6 Descrição da linha de galvanização	16
2.7 Descrição da zona de cromatagem	20
2.7.1 Passivante de crómio: matéria subsidiária da linha de galvanização	20
2.7.2 Condições de operação da cromatagem	20
3. CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	24
3.1 Organização do plano de trabalho	24
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	26
4.1 Métodos volumétricos (titulação)	26
4.2 Métodos condutivimétricos	27
4.3 Métodos densimétricos	29
4.4 Métodos espectrofotométricos: espectrofotômetro de absorção UV-Vis	31
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	40
6.1 Linha de decapagem	40
6.2 Linha de galvanização.....	47
7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	58

7.1 Linha de decapagem	58
7.2 Linha de galvanização	60
8. PESQUISA DESENVOLVIDA	63
8.1 Linha de decapagem	63
8.1.1 Refratômetro da K-Patent Vaisala PR-23 M/W	63
8.1.2 Espectrofotômetro de absorção atômica CS132ASC	64
8.1.3 Sensor de densidade L-Dens 7400 da Anton Paar em conjunto com um sensor de condutividade SE 656.....	65
8.2 Linha de galvanização.....	66
8.2.1 Potenciometria com eletrodos seletivos de Cr (III)	66
8.2.2 Refratômetro da K-Patent Vaisala PR-23 M/W	67
8.2.3 Espectrofotômetro de fluorescência raio X da Rigaku Nex-OL	68
9. PROPOSTAS DE MELHORIA	69
9.1 Proposta de melhoria para os tanques da linha de decapagem.....	69
9.2 Proposta de melhoria para a cromatagem da linha de galvanização	72
10. AVALIAÇÃO ECONÓMICA	76
11. VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS PROPOSTAS DE MELHORIA DAS LINHAS DE DECAPAGEM E GALVANIZAÇÃO	83
12. CONCLUSÃO	84
13. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
14. ANEXOS	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Informação jurídica da Lusosider - Aços Planos S.A.....	3
Figura 2 - Segmentação de mercado da Lusosider Aços Planos S.A.....	4
Figura 3 - Fluxograma do processo de fabrico.	5
Figura 4 - Parque de armazenamento de coils.....	6
Figura 5 - Trem de laminagem.	6
Figura 6 - Fornos de recozimento.	7
Figura 7 - Trem de têmpera.	7
Figura 8 - Máquina de embalar.	8
Figura 9 - Layout da linha de decapagem.	9
Figura 10 – Rampa de entrada e desbobinadora da linha de decapagem.	10
Figura 11 – Tanques de decapagem da linha de decapagem.	10
Figura 12 – Bobinadora da linha de decapagem.....	11
Figura 13 - Sistema de lavagem de gases (Scrubber) e chaminé da linha de decapagem...	12
Figura 14 - Esquema do processo de operação dos tanques de decapagem.	13
Figura 15 - Reação dos óxidos de ferro presentes na superfície do aço com ácido clorídrico.	14
Figura 16 - Layout da linha de galvanização.	16
Figura 17 - Máquina de soldar da linha de galvanização.....	17
Figura 18 - Cuba de zinco da linha de galvanização e posterior representação do seu funcionamento.	18
Figura 19 - Representação do funcionamento da caixa combinada da linha de galvanização e efeitos no material.....	19
Figura 20 - Rolos de aplicação de passivante da cromatagem da linha de galvanização.....	19
Figura 21 - Esquema do processo de operação da cromatagem.	21
Figura 22 - Aparência da chapa galvanizada com zinco (A) e com zinco oxidado – ferrugem branca (B).	22
Figura 23 – Equipamento de medição da Niton XL3t XRF analyzer da thermo Fisher scientific.	23
Figura 24 - Organização do plano de trabalho para o desenvolvimento do projeto.	24
Figura 25 - Esquema da titulação ácido/base.	26
Figura 26 – Princípio de medição da condutividade com sensores condutivos (a) e sensores indutivos (b).	27

Figura 27 - Esquema do funcionamento do medidor mássico baseado no efeito de Coriolis.	29
Figura 28 - Princípio de medição da densidade através de refratometria.	30
Figura 29 – Espectro eletromagnético da radiação eletromagnética.	31
Figura 30 – Esquema do princípio de medição de um espectrofotômetro de absorção UV-Vis.	32
Figura 31 - Distanciamento entre o sensor de condutividade (EMERSON) e a superfície do copo de precipitação de 1000 mL durante a medição da condutividade da solução padrão de HCl.	34
Figura 32 - Procedimento realizado para os registos de condutividade das soluções padrão de HCl a diversas temperaturas, com recurso a placa de aquecimento, placa de agitação e equipamento de medição da EMERSON.	35
Figura 33 - Distanciamento entre o sensor de condutividade (EMERSON) e a superfície do copo de precipitação de 250 mL durante a medição da condutividade das soluções de passivação dos tanques da cromatagem	36
Figura 34 - Espetofotômetro UV-Vis Multiskan™ SKY da Thermo Scientific utilizado para os ensaios experimentais.	37
Figura 35 – Procedimento realizado para a pesagem de soluções de passivação na balança analítica AG204.	39
Figura 36 – Registo das leituras de condutividade das soluções padrão de HCl com equipamento de medição da HACH, tendo em conta as variações de temperatura.	40
Figura 37 – Cuvas analíticas padrão para o HCl, consoante as temperaturas de trabalho dos tanques de decapagem.	42
Figura 38 - Registo das leituras de condutividade obtidas para cada conjunto de amostras dos tanques de decapagem, segundo o efeito da temperatura.	44
Figura 39 – Variação entre as C_E e as C_T de HCl para as amostragens do tanque de decapagem 1.	46
Figura 40 – Variação entre as C_E e as C_T de HCl para as amostragens do tanque de decapagem 2.	46
Figura 41 – Variação entre as C_E e as C_T de HCl para as amostragens do tanque de decapagem 3.	46
Figura 42 – Relação linear entre as concentrações teóricas vs concentrações experimentais das soluções padrão de Cr (III) a diferentes concentrações.	47
Figura 43 - Registos das leituras de condutividade das soluções padrão de Cr (III) com diferentes equipamentos de medição: sensores da EMERSON, HACH e WTW.	48

Figura 44 - Curvas analíticas padrão para o Cr (III) à temperatura ambiente a partir da medição da condutividade com os equipamentos da WTW e HACH.....	49
Figura 45 - Correlação entre as diferentes C_E de Cr (III) e as leituras de condutividade registadas em amostras dos tanques de preparação e circulação com os equipamentos da WTW e HACH.....	51
Figura 46 – Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição de condutividade com o equipamento WTW para 15 amostras do tanque de preparação.	52
Figura 47 - Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição de condutividade com o equipamento HACH para 15 amostras do tanque de preparação.	53
Figura 48 – Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição de condutividade com o equipamento WTW para 15 amostras do tanque de circulação.	53
Figura 49 - Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição de condutividade com o equipamento HACH para 15 amostras do tanque de circulação.	54
Figura 50 - Resultados dos ensaios realizados através do espectrofotómetro de absorção UV-Vis.	54
Figura 51 – Curva analítica padrão para o Cr (III) à temperatura ambiente, tendo em conta a medição do parâmetro de densidade.	55
Figura 52 – Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição da densidade e da condutividade para quatro amostras do tanque de preparação.	56
Figura 53 - Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição da densidade e da condutividade para dezasseis amostras do tanque de circulação.	57
Figura 54 – Refratómetro K-patente Vaisala PR-23 M/W.....	63
Figura 55 - Espectrofotómetro de absorção atómica da Horiba.	64
Figura 56 - Sensor de densidade L-Dens 7400 em conjunto com um sensor de condutividade da Anton Paar, segundo o gráfico representado para a relação constante que existe entre a densidade do Fe (II) e a condutividade do HCl nos banhos de decapagem.	65
Figura 57 - Esquema de medição através do método potenciométrico.	66
Figura 58 - Espectrofotómetro de raio x da Rigaku Nex-OL.....	68
Figura 59 – Esquema de demonstração dos locais de implementação dos equipamentos propostos de melhoria das condições de operação dos tanques da linha de decapagem....	70
Figura 60 - Esquema de demonstração dos locais de implementação dos equipamentos propostos de melhoria das condições de operação da cromatagem sem alteração do processo.	72
Figura 61 - Sensor de nível de ultrassons prosonic FDU91 e respetivo transmissor prosonic FMU90 da Endress&Hauser.	73

Figura 62 – Esquema de demonstração dos locais de implementação dos equipamentos propostos de melhoria das condições de operação da cromatagem da linha de galvanização.	75
--	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de operação dos tanques de processo da linha de decapagem.....	14
Tabela 2 - Características do forno contínuo da linha de galvanização	18
Tabela 3 - Parâmetros de operação dos tanques da cromatagem da linha de galvanização	21
Tabela 4 – Condições de medição da condutividade para as soluções padrão de HCl e Cr (III) das respectivas linhas de produção	34
Tabela 5 – Tabela dos valores de condutividade registados de cada solução padrão de HCl a diferentes temperaturas, com o equipamento de medição da HACH	41
Tabela 6 – Tabela com os valores de C_E de HCl e Fe (II) para cada conjunto de amostras dos tanques de decapagem.....	44
Tabela 7 – Custos de aquisição dos equipamentos propostos para a linha de decapagem .	77
Tabela 8 – Balanço do custo benefício dos equipamentos propostos para a linha de decapagem	78
Tabela 9 - Custos de aquisição dos equipamentos propostos para a linha de galvanização	81
Tabela 10 - Balanço do custo benefício dos equipamentos propostos para a linha de galvanização.....	82

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CAE	Código de atividade económica
C_E	Concentração experimental, determinada através de titulação
Coils	Bobinas de aço laminadas a quente
Cr (III)	Passivante de cromo ou cromo trivalente
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
C_T	Concentração teórica, determinada através de parâmetros de medição (Condutividade/Densidade)
DO	Aço decapado e oleado
Eq	Equação
ETARI	Estação de tratamento de águas residuais industriais
ETOE	Estação de tratamento de óleos emulsionados
Fe (II)	Cloreto de ferro (II)
GAL	Aço galvanizado
h	Horas
H₂O	Água Desmineralizada
i	Representa cada ião na composição de uma solução
KW	Quilowatt
LF	Aço laminado a frio
LQ	Limite(s) de quantificação
M	Molaridade
min	Minutos
mS	Milisiemens
PIB	Produto interno bruto
R²	Coeficiente de correlação

rpm Rotações por minuto

S Siemens

S.P. Solução Padrão

Ton Toneladas

UV Radiação ultravioleta

Vis Radiação visível

μΩ Micromhos

μS Microsiemens

°C Grau celsius

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento ao tema

O Setor Siderúrgico, ramo da metalúrgica que se dedica à produção e tratamento de aço e ferro fundidos, nos últimos anos tem sofrido uma forte consolidação com o surgimento de grandes grupos mundiais, sendo a China, Japão, Europa e Estados Unidos os maiores produtores deste recurso.^[1]

Trata-se de um setor industrial com grande impacto na economia e políticas de desenvolvimento a nível mundial, influenciando positivamente o Produto Interno Bruto (PIB) e proporcionando uma grande geração de emprego.^[2] Estima-se que a produção/consumo de aço no ano de 2019, segundo a World Steel Association, em termos globais tenha sido de cerca de 1,9 biliões de toneladas.^[3] Os grandes volumes de produção face à procura a nível mundial devem-se às suas grandes capacidades de resistência, durabilidade, maleabilidade e flexibilidade do aço, sendo utilizado em diversas aplicações numa vasta cadeia de setores, desde setor da construção civil, agrícola, automóvel, aeronáutico, ferroviário, marítimo, elétrico entres outros presentes no quotidiano.^[4] No entanto, sendo o aço um produto 100 % reciclável, quando se fala nas suas propriedades para mim a reciclagem é uma das mais importantes atualmente, requerendo até dez vezes menos energia a produção de aço novo a partir da sua reciclagem em comparação às quantidade de energia necessárias na produção de aço a partir de minério de ferro virgem.^[5]

Tratando-se de uma área de mercado muito abrangente, em Portugal o setor siderúrgico sofre de uma forte competitividade proveniente dos mercados internacionais, tornando-se necessário apostar de forma contínua no seu desenvolvimento. Através do aumento da capacidade produtiva, da melhoria da qualidade dos produtos e da melhoria dos processos de fabrico, adotando-se tecnologias mais recentes ou otimizando-se os processos existentes, é possível a prática de preços mais competitivos para manter ou aumentar a segmentação geográfica de mercado.

Medir a produtividade significa avaliar a eficiência e racionalidade das atividades económicas, definida como a relação entre o valor de produção (output) e o valor do consumo (input), onde os recursos empregues para atingir dado objetivo de produção têm de assegurar um certo nível de qualidade.^[6] Como tal, as empresas tiveram de apostar em determinados sistemas de gestão para todas as áreas que envolvam valor, controlando e acompanhando todas as suas atividades de forma a criar indicadores que possam ser utilizados para medir e avaliar os seus desempenhos e assim conseguirem melhorar a produtividade, para uma produção mais eficiente e com menores custos associados.

Esta dissertação de mestrado visa a melhoria no controlo das matérias subsidiárias utilizadas nas linhas de produção da Lusosider Aços Planos, SA, através da apresentação de algumas propostas tecnológicas capazes de serem implementadas nas linhas de decapagem e de galvanização para um maior controlo e estabilidade em contínuo dos consumos de ácido clorídrico (HCl) e de passivante (crómio (III)) durante os processos de produção, com benefícios ao nível da qualidade, ambiente e segurança.

2. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

2.1 Descrição sumária da atividade

A Lusosider – Aços Planos S. A, situada no distrito de setúbal, concelho do Seixal na zona industrial de Paio Pires é uma empresa privada que se dedica à atividade de transformação e prestação de serviços no setor industrial siderúrgico. Trata-se da única indústria portuguesa do setor siderúrgico a produzir aços planos, mais concretamente com revestimento anti corrosão.^[7]

Em Portugal, segundo informação disponível no SICAE (2020), a denominação jurídica é Lusosider – Aços Planos S. A., tendo como código de atividade económica (CAE) principal: 24100 – SIDERURGIA E FABRICAÇÃO DE FERRO-LIGAS, tal como consta na figura 1.^[8]

NIPC	Denominação Social/Firma	CAE Principal	CAEs Secundários	Mais CAE
503204447	LUSOSIDER - AÇOS PLANOS S.A.	24100		Mais CAE

Figura 1 - Informação jurídica da Lusosider - Aços Planos S.A.^[8]

Desde 2006 até à data, pertence maioritariamente ao grupo brasileiro CSN- Companhia Siderúrgica Nacional do Brasil, detentora de muitos ativos de produção e transformação de aço.^[9] A Lusosider é uma empresa siderúrgica de relaminação que tem como matéria prima as bobinas de aço laminadas a quente (coils), obtidas a partir de processos realizados em indústrias produtoras de aço. A partir destas, produz/comercializa três principais produtos:

- Aço Decapado e Oleado (DO), produto plano em aço laminado a quente, posteriormente decapado com ácido clorídrico (HCl) para a remoção de óxidos (ferrugem) ou outro tipo de resíduos e oleado para uma maior proteção;
- Aço Laminado a Frio (LF), produto plano em aço de baixo carbono, laminado a frio sem qualquer tipo de revestimento sendo apenas oleado (opcional) para uma maior proteção;
- Aço Galvanizado (GAL), produto plano em aço de baixo carbono ou em aço de construção, revestido em contínuo com zinco por imersão a quente para uma maior proteção contra a oxidação.

Estes produtos comercializados na forma de bobinas, formatos ou slitts são utilizados em diversas aplicações, nomeadamente na construção civil (p.e. perfis estruturais, chapas de cobertura), na indústria automóvel (p.e. carroçarias, peças e acessórios), na indústria de embalagens, no fabrico de eletrodomésticos, armários, estantes, contentores, tubagens, bidons, silos agrícolas e outros equipamentos agropecuários, painéis solares, entre outros.

2.2 Produtos – Mercados: Segmentação de mercado onde atua

Tendo em conta que os seus produtos comercializados apresentam diversas aplicações, estes têm grande interesse e procura por várias clientes, atuando a empresa numa ampla área de mercado. Os principais segmentos geográficos em que a empresa atua para venda dos seus produtos são maioritariamente no mercado espanhol (50 %) e português (38 %). As restantes vendas passam pelo mercado de exportação (12 %) para outros países, como se pode observar pela figura 2.^[10]

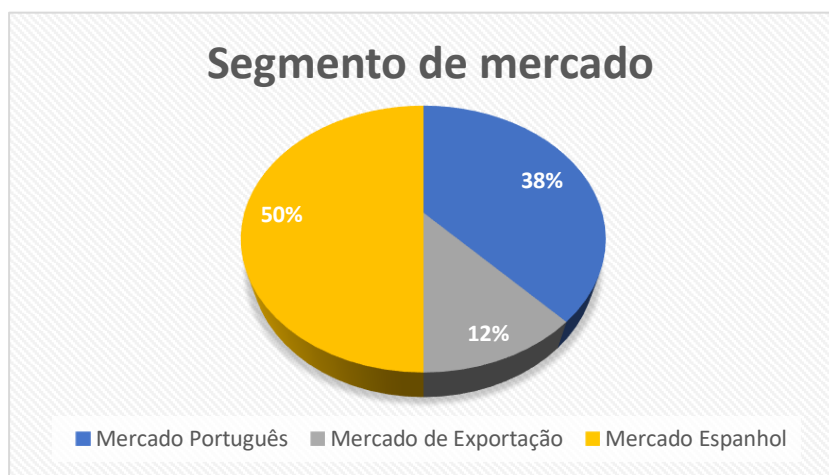


Figura 2 - Segmentação de mercado da Lusosider Aços Planos S.A.^[10]

Em relação aos clientes da empresa, estes podem ser classificados nos seguintes segmentos de mercado:

- **Centros de Serviços de Aço:** possuidores de linhas de corte, que mantêm um stock de aço em bobinas que cortam em folhas e rolos em medidas adequadas à utilização final e vendem às pequenas e médias empresas.
- **Indústrias:** empresas que compram aço em bobinas possuindo meios para transformação em linhas de produção próprias.
- **Armazenistas:** compram o aço cortado em formatos comerciais, revendendo a pequenas indústrias e ao público em geral.
- **Traders:** Clientes que compram aço diretamente à empresa para posterior revenda a segundos.

Das 400 mil toneladas de capacidade de produção da empresa, 64 % da produção representam a venda de aço GAL (aproximadamente 270 mil toneladas) e os restantes 36 % da produção correspondem à venda de aço DO e LF.^[10]

2.3 Processo de fabrico

De uma maneira geral a produção é efetuada por base em planeamentos de venda podendo considerar-se a sua tipificação quanto à ligação ao cliente como produção para armazém/stock. O processo tem início em encomendas por parte dos clientes mediante especificações para a produção de determinados produtos (fabricação por encomenda) até à entrega do produto nas suas instalações ou na expedição, altura do levantamento do produto. A empresa, nesta situação têm sempre aprovisionado matéria prima (coils) para utilizar e produzir produtos consoante as especificações e preferências destes clientes.

Relativamente ao processo de fabrico, este consiste numa sequência de operações de tratamento da superfície do aço, acondicionado em bobinas, cujas etapas dependem do produto final a desenvolver como se pode observar no fluxograma construído na figura 3.^[11]

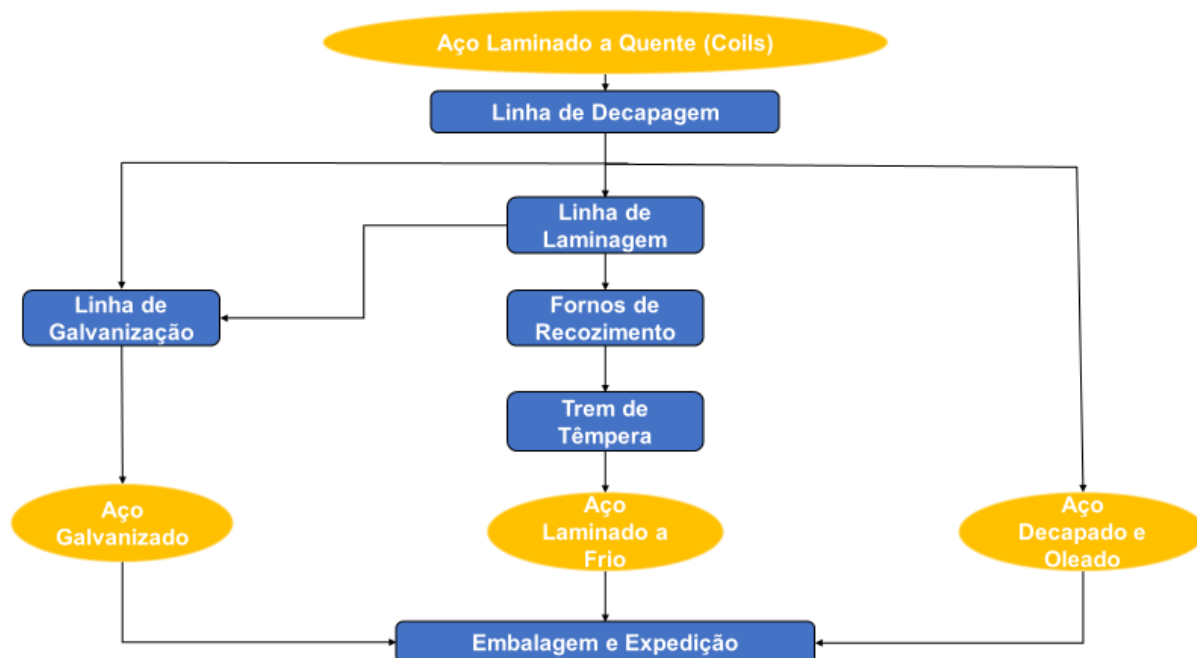


Figura 3 - Fluxograma do processo de fabrico.

Tendo em atenção a figura 3, todos os produtos comercializados pela empresa são fabricados a partir de coils, importadas essencialmente da Europa, Brasil e Ásia, chegando por transporte marítimo até ao porto de Setúbal. Do porto de Setúbal até à empresa, o transporte é feito por transporte rodoviário e ferroviário através de parcerias com empresas logísticas, sendo posteriormente parqueadas de forma organizada em locais predefinidos (figura 4).



Figura 4 - Parque de armazenamento de coils.

Para todo e qualquer produto fabricado, o processo inicia-se com os coils na linha de decapagem, cujo objetivo é a eliminação de óxidos (ferrugem) formados sobre a superfície do aço durante a laminagem a quente e o transporte, obtendo-se uma superfície limpa, uniforme e regular. O processo de decapagem ocorre essencialmente em 3 tanques com banhos de HCl.

No final do processo, o material pode ser expedido como produto final aço DO (é aplicada uma película de óleo protetor, protegendo a chapa decapada da oxidação), pode seguir para a linha de laminagem ou seguir para a linha de galvanização. A linha de laminagem tem como função reduzir-se a espessura do aço por laminagem a frio (figura 5). A redução é feita através de sucessivas passagens do material entre cilindros onde este é laminado, entre os 0,3 mm e os 3,0 mm, alterando as suas propriedades mecânicas.



Figura 5 - Trem de laminagem.

Terminado este processo, o material segue para os fornos de recozimento se o produto final for o aço LF ou pode seguir para a linha de galvanização se o produto final for o aço GAL.

Nos fornos de recozimento, o objetivo é devolver ao material as propriedades mecânicas que lhe foram retiradas durante a operação de redução de espessura. Este tratamento consiste na reorganização, mediante aquecimento, da estrutura distorcida pela laminagem a frio e fazer com que a mesma adote uma forma isenta de deformações.

O processo é realizado mediante um ciclo térmico que, em atmosfera redutora de azoto (95 %) e hidrogénio (5 %), compreende diferentes fases de aquecimento (através da combustão de gás natural) e patamares de recozimento.



Figura 6 - Fornos de recozimento.

Após o recozimento, o material segue para o trem de têmpera onde, num processo semelhante ao do trem de laminagem, com compressão e tração entre cilindros, mas sem redução significativa de espessura, o material adquire um melhor acabamento superficial obtendo-se no final do processo aço LF como produto final para expedição.



Figura 7 - Trem de têmpera.

Relativamente à linha de galvanização, se o intuito for a produção de aço GAL, o material proveniente da linha de decapagem e/ou linha de laminagem é submetido na linha de galvanização a um processo denominado Sendmizer modificado, onde:

- i) Sofre um processo de recristalização, permitindo que o aço fragilizado pela laminagem a frio adquira determinadas características mecânicas de acordo com a qualidade do produto acabado;
- ii) É revestido com uma camada de zinco na sua superfície metálica, conferindo ao aço uma proteção contra a oxidação;
- iii) São eliminadas tensões e corrigida a planidade de forma mecânica;
- iv) É sujeito à aplicação de um revestimento de crómio.

Findo estes processos, todos os produtos finais obtidos seguem para a etapa final que é a embalagem. A empresa dispõe de duas máquinas automáticas de embalar, que efetuam a embalagem e pesagem das bobinas (produto acabado) para posterior expedição e entrega ao cliente.



Figura 8 - Máquina de embalar.

Dependendo do destino e forma de transporte, o tipo de embalagem utilizado varia entre embalagem marítima ou terrestre, para garantir-se uma proteção mecânica e contra a humidade (oxidação) adequadas durante o transporte.

Para o bom funcionamento das linhas de produção descritas, existem outras instalações na fábrica que apesar de não estarem diretamente ligadas à produção são indispensáveis, nomeadamente:^[9]

- **Linhas de corte a frio e de corte longitudinal**, permitem como o nome indica o corte de bobinas em outras formas, tais como formatos ou slitts.
- **Central de vapor, de ar comprimido e de água desmineralizada**, que tal como os nomes indicam, fornecem às várias unidades da fábrica vapor de água, ar comprimido e água, recursos necessários para os vários processos de produção;
- **Subestação elétrica**, cuja função é receber e distribuir energia elétrica por todas as linhas de produção;
- **Estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI)** e uma **estação de tratamento de óleos emulsionados (ETOE)**, que asseguram o correto tratamento de efluentes de toda a fábrica segundo as normas e requisitos ambientais;
- **Oficina de cilindros**, constituída por máquinas de retificação e granalhagem, cuja principal função é retificar os cilindros, navalhas e rolos utilizados nas linhas de produção;
- **Laboratório de controlo de qualidade**, realiza uma série de ensaios de carácter físico e químico para controlo de qualidade tanto do processo de produção como do produto acabado;

Tendo em conta os objetivos deste trabalho, o estudo desenvolvido centrar-se-á nas linhas de decapagem e de galvanização, nomeadamente nos tanques de decapagem e na zona da cromatagem que serão alvo de um estudo de melhoria contínua.

2.4 Descrição da linha de decapagem

O processo de produção da decapagem consiste na decapagem química com recurso a HCl para a remoção de óxidos de ferro entre outras impurezas na superfície do aço, formadas durante a laminagem a quente e/ou transporte do material até às instalações da empresa e seu armazenamento.

A capacidade instalada da linha é de 450 000 Ton/ano, processa bobinas até 25 Ton com uma espessura entre 1,45 e 5,00 mm, uma largura desde 800 mm até 1600 mm e com uma velocidade máxima de 100 m/min.^[12]

Na figura 9 apresenta-se um layout da linha de decapagem para uma melhor percepção da mesma com a respetiva identificação de cada uma das zonas de que é constituída.

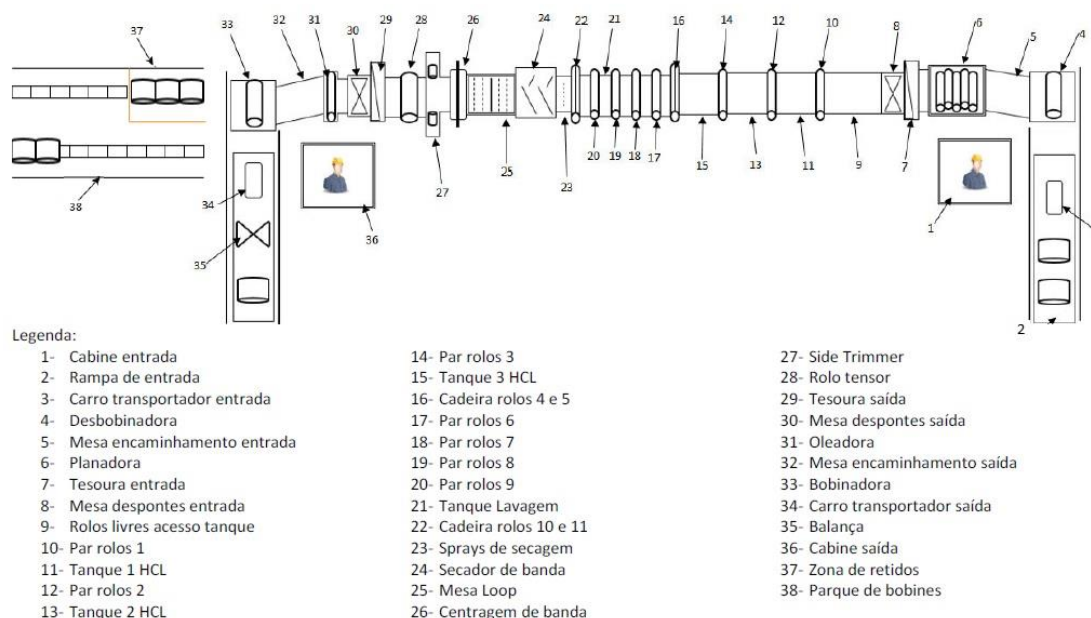


Figura 9 - Layout da linha de decapagem.^[12]

A partir da observação da figura 9, a linha de decapagem pode ser dividida em três seções:^[12]

- Secção de entrada: Composta por rampa de abastecimento de bobinas, desbobinadora, planadora e uma tesoura de despontes.
- Secção de processo: Composta por três tanques de decapagem, tanques de lavagem e uma unidade de secagem.
- Secção de saída: Composta por uma zona de centragem de banda, sistema de apartamento de bordos (side-trimmer, tesoura de despontes), um sistema de oleamento, bobinadora e rampa de saída.

A linha de decapagem do tipo “push-pull” encontra-se automatizada com recurso a avançados sistemas de controlo, existindo cabines à entrada e saída da linha onde os operadores conseguem controlar e ajustar todas as condições ao longo do processo.

O processo na linha de decapagem inicia-se com a colocação de coils numa plataforma denominada rampa de entrada, onde serão encaminhadas através de um mecanismo de transporte (carro transportador) para a zona da desbobinadora para darem entrada na linha.



Figura 10 – Rampa de entrada e desbobinadora da linha de decapagem.

De seguida, a bobina será sujeita a operações de centragem de banda e nivelamento através de uma planadora e operações de corte/desponte por uma tesoura, consoante o estado e qualidade superficial antes de seguir para a secção de processo.

À entrada da secção de processo, a banda é puxada com recurso a sucessivos conjuntos de rolos e mergulhada num banho quente turbulento em três tanques de decapagem compostos por soluções de HCl a diferentes concentrações e temperaturas entre os 83°C – 89°C, que potenciam a atividade do ácido e consequente reação com os óxidos de ferro presentes na chapa, eliminando-os.



Figura 11 – Tanques de decapagem da linha de decapagem.

Após passagem pelos tanques de decapagem, segue para a zona de lavagem com água, cuja função é remover o ácido e quaisquer resíduos do processo de decapagem. A lavagem é composta por um tanque de lavagem, aquecido pelas purgas de vapor dos tanques de processo e do secador, composto por quatro seções, onde a água é pulverizada nos tanques de lavagem sobre a chapa e recircula. A temperatura da água encontra-se entre os 55°C – 85°C.

A água proveniente da central de produção é adicionada ao tanque de lavagem da secção quatro onde vai fluindo em cascata para as restantes seções, até chegar à primeira secção (zona que se encontra mais ácida), sendo depois direccionada para o tanque denominado de Buffer onde é armazenada para futuras adições ao tanque número três de processo. Findo a etapa de lavagem, esta segue para uma zona de secagem com sprays de secagem e um secador de banda, através de ventiladores de ar quente.

Após a secagem, segue para a secção de saída da linha passando por uma zona de centragem de banda que permite o respetivo alinhamento, por um sistema de aparamento de bordos (side-trimmer) por meio de navalhas de corte circulares rotativas e uma tesoura de despontes, seguindo à posteriori para uma máquina oleadora que promove a cobertura de toda a largura da chapa com uma película de óleo protetor contra a oxidação.

Por fim, segue para uma mesa encaminhadora com destino à zona da bobinadora, onde o material é novamente enrolado na forma de bobina, pesado numa balança apropriada e segue para uma rampa de saída da linha para ser encaminhada para um parque de bobinas com destino à expedição (aço DO) ou à transformação deste noutro processo e em outro produto final.

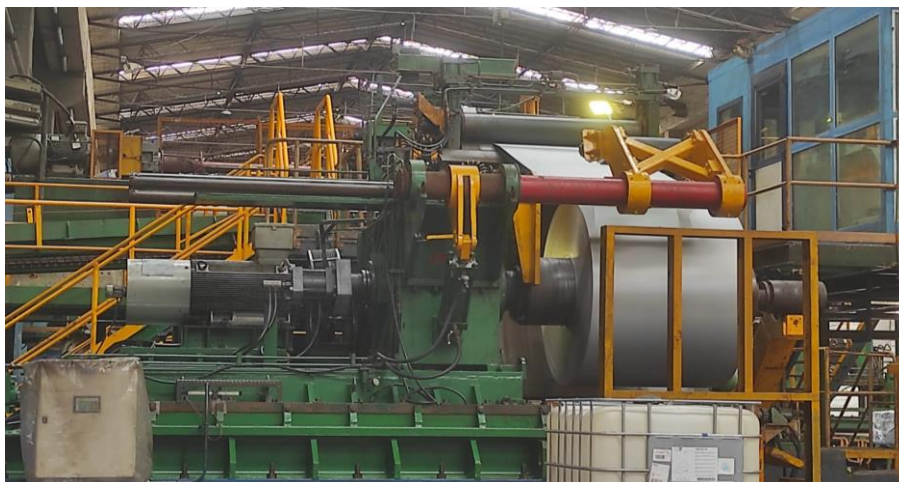


Figura 12 – Bobinadora da linha de decapagem.

Relativamente aos vapores provenientes de HCl na zona da decapagem e lavagem, a partir do diagrama apresentado em anexo da linha de decapagem (Anexo A.1), com as respetivas entradas/saídas de cada uma das etapas do processo, é possível observar-se que são encaminhados para um sistema de extração de gases conectados a um lavador de gases (scrubber) e uma chaminé.



Figura 13 - Sistema de lavagem de gases (Scrubber) e chaminé da linha de decapagem.^[12]

No “Scrubber”, os gases extraídos são sujeitos a uma lavagem através da pulverização gravítica de água e neutralização com soda cáustica. A água desta lavagem é encaminhada através de uma bacia para reutilização no “scrubber” até atingir um ponto de saturação, avaliado por uma sonda de pH. Quando atingir um pH não adequado, o efluente é encaminhado para a ETARI, através de purgas temporizadas, sendo reposta a água necessária à lavagem.

Os gases depois de lavados são encaminhados para a respetiva chaminé com 23 m de altura e libertados na atmosfera. Neste circuito, parte dos condensados do ácido são aproveitados antes da neutralização no lavador de gases, sendo encaminhados para o tanque de processo 2.

2.5 Descrição da zona dos tanques de decapagem

2.5.1 Ácido clorídrico: matéria subsidiária da linha de decapagem

O ácido clorídrico, matéria subsidiária da linha de decapagem é uma solução aquosa, formada pela dissolução do composto gasoso cloreto de hidrogénio e água. O HCl é formado pela ligação covalente entre um átomo de hidrogénio e um átomo de cloro, que compartilham entre si um par de eletrões. É considerado um gás incolor, tóxico, corrosivo e bastante solúvel em água.^[13]

Possui um alto grau de ionização, por isso é considerado um ácido forte e corrosivo, sendo utilizado em várias aplicações e comercializado normalmente à concentração de $\pm 35,0\%$. Sendo um ácido volátil, em condições ambientais passa facilmente do estado aquoso para o estado gasoso e por isso não é comercializado a maiores concentrações pois quanto maior a sua concentração maior a sua volatilidade. Apresenta um pH abaixo de 1,0 e uma densidade relativa de $1,16 \text{ g/cm}^3$ à temperatura de 20°C .^[14]

2.5.2 Condições de operação dos tanques de decapagem

O ácido clorídrico adquirido pela empresa tem aproximadamente uma concentração de $33,0\%$ - $35,0\%$ e é armazenado em três tanques no exterior da nave fabril com uma capacidade de 47 m^3 . Este é à posteriori diluído no tanque de recirculação 3 com água desmineralizada até $\pm 17,0\%$ juntamente com a adição de inibidor para ser utilizado no banho de decapagem do tanque de processo 3. Ao longo do processo de decapagem, são realizadas purgas do tanque de recirculação 3 para o tanque 2 e para o tanque 1, tendo em conta as condições de operação de cada tanque de processo, tal como apresentado no esquema da figura 14.

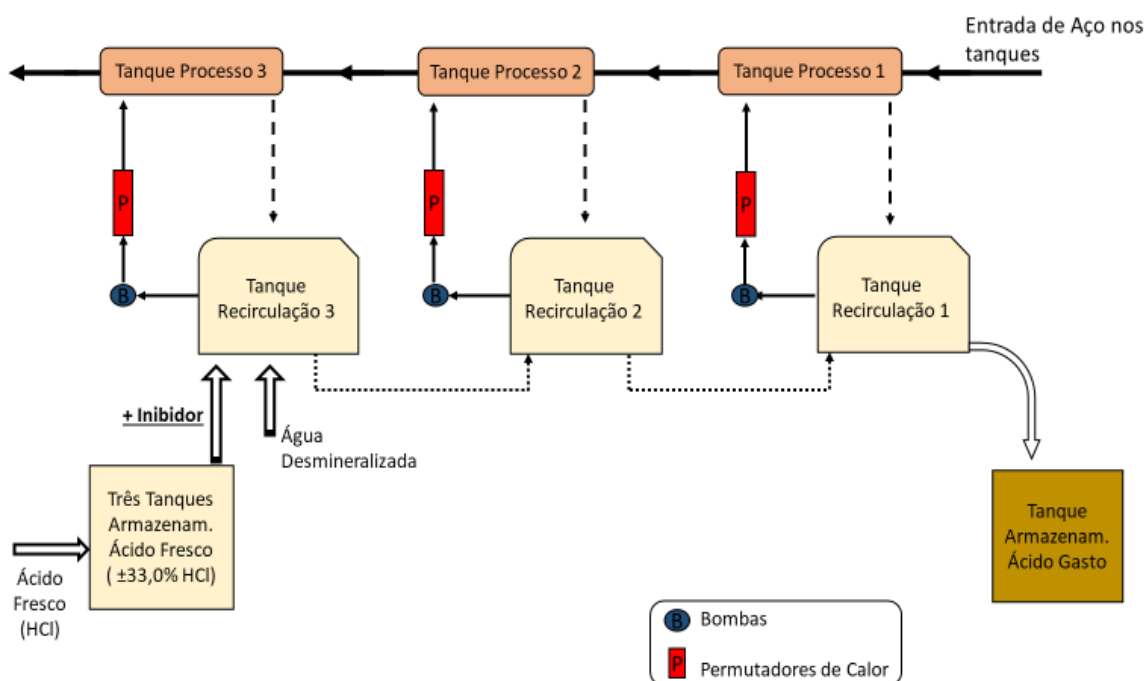


Figura 14 - Esquema do processo de operação dos tanques de decapagem.

Segundo a figura 14, os tanques de processo (capacidade de $4,7 \text{ m}^3$ e comprimento de 15 m) são alimentados através de bombas com uma potência de 1,10 KW e capacidade de $45,5 \text{ m}^3/\text{h}$ por um tanque de armazenamento com recirculação (capacidade de $22,5 \text{ m}^3$), acoplado com um permutador de calor que garante a temperatura adequada para cada banho. Cada um destes tanques de processo apresenta diferentes condições de operação, como consta na tabela 1:^[15]

Tabela 1 - Parâmetros de operação dos tanques de processo da linha de decapagem

Tanques	Temperatura (°C)	Concentração HCl (g/L)	Concentração Fe (II) (g/L)
Tanque de processo 1	80°C – 90°C (média 88°C)	20 g/L – 70 g/L (1,7 % - 6,0 %)	100 g/L – 140 g/L
Tanque de processo 2	80°C – 90°C (média 88°C)	70 g/L – 130 g/L (6,0 % - 11,1 %)	60 g/L – 120 g/L
Tanque de processo 3	75°C – 85°C (média 83°C)	130 g/L – 200 g/L (11,1 % - 17,1 %)	10 g/L – 50 g/L

Relativamente ao processo de decapagem, o aço é mergulhado nas soluções de HCl aquecidas dentro dos tanques de processo ao mesmo tempo que estas são agitadas pela constante entrada de ácido por difusores de entrada nos tanques, potenciando uma maior atividade do ácido e uma maior reação com os óxidos de ferro presentes na chapa (figura 15).

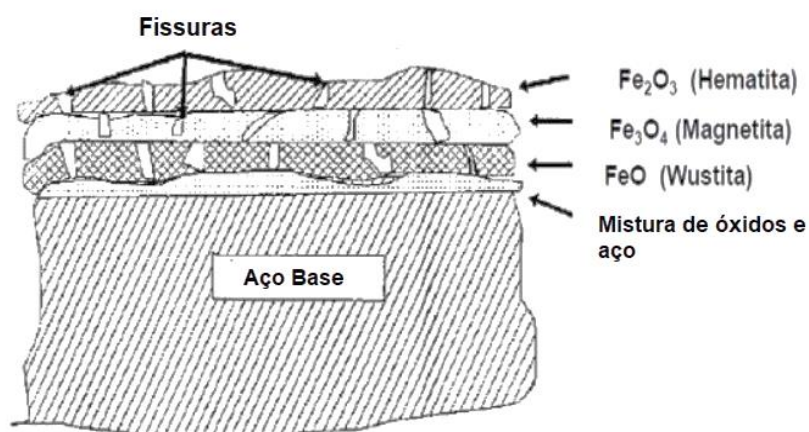


Figura 15 - Reação dos óxidos de ferro presentes na superfície do aço com ácido clorídrico.^[16]

Tendo em conta a figura 15, o HCl sendo um ácido forte, quando reage com os diferentes óxidos de ferro (hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO)) presentes na superfície do aço elimina-os, formando-se como produtos secundários destas reações cloreto de ferro (FeCl_2) na forma aquosa e maioritariamente água (H_2O).^[16]

O inibidor (gardolene – chemetall, composto por uma mistura de metenamina, ácido etidróico, compostos de amônio quaternário, cloreto de benzalcônio, sulfatos e polietilenimina) adicionado inicialmente no tanque de recirculação 3 tem como função reduzir as perdas de aço base decorrentes do próprio processo de decapagem, inibindo ou desacelerando as reações do HCl para a obtenção de um rendimento metálico de processo eficiente.

O controlo das concentrações de HCl e Fe (II) em cada tanque de processo é feito atualmente três vezes por turno, ou seja, três vezes a cada oito horas pelo laboratório de controlo de qualidade da empresa através da determinação das concentrações de HCl e Fe (II) por análises volumétricas (método da titulação).

Após a determinação das concentrações, os operadores da linha são informados, tendo se de deslocar da cabine da linha até à zona dos tanques de decapagem para efetuarem os devidos ajustes das concentrações de trabalho dos tanques com adições de ácido fresco ou água vinda do buffer da lavagem no tanque de recirculação três, passando o que resulta das purgas para o tanque de recirculação dois e assim por conseguinte, para o tanque um.

Os ajustes são realizados pelos próprios operadores através da abertura/fecho de válvulas nas tubagens que conectam os tanques de armazenamento de ácido fresco e de água ao tanque de recirculação 3 e abertura/fecho de válvulas nas tubagens que estão interligadas em cada um dos tanques de recirculação. O controlo das quantidades adicionadas (HCl e água) e purgadas (HCl gasto) entre cada tanque é feito com recurso a varetas de nível que se encontram acopladas no exterior dos respetivos tanques de recirculação.

Sempre que as concentrações de HCl ou Fe (II) no tanque um estiverem fora dos parâmetros de trabalho definidos, o ácido é purgado para dois tanques de ácido gasto que se encontram no exterior da linha (capacidade de 37 m^3), a fim de ser descartado do processo e seguir para tratamento numa estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI).

2.6 Descrição da linha de galvanização

O processo de produção da galvanização consiste na aplicação de uma camada de zinco na superfície da chapa de aço, através de imersão numa cuba de zinco fundido a uma temperatura próxima de 460°C, para a proteção do aço contra a oxidação.

A capacidade instalada da linha é de 275 000 Ton/ano, produz material com uma espessura entre 0,3 mm e 3,0 mm, uma largura desde 1 000 mm até 1 500 mm e com uma velocidade de processo mínima de 16 m/min e máxima de 115 m/min.^[17]

Na figura 16 é apresentado um layout da linha de galvanização com as várias seções identificadas assim como todas as zonas de que é constituída.

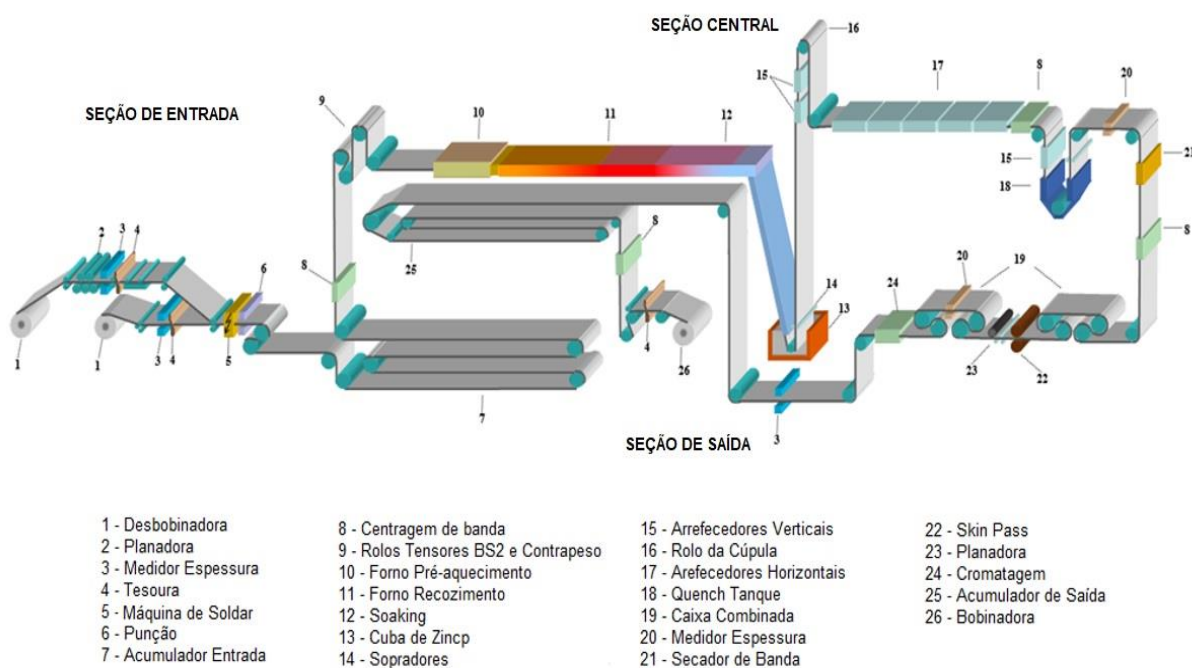


Figura 16 - Layout da linha de galvanização.^[17]

Tal como consta na figura 16 acima apresentada, a linha de galvanização está dividida em três seções:

- Secção de entrada: Composta essencialmente pela desbobinadora, planadora, tesoura para despontes, uma máquina de soldar e acumulador de entrada.
- Secção central: Composta por um forno, cuba de zinco, uma zona de arrefecimento, uma caixa combinada assim como uma zona de skin-pass e cromatagem.

- Secção de saída: Composta por um acumulador de saída, tesoura de despontes e pela bobinadora.

A linha opera em regime contínuo pelo processo de “Sendzimir” modificado e encontra-se automatizada com recurso a avançados sistemas de controlo, permitindo aos operadores nas respetivas cabines em cada secção controlar e ajustar as condições de operação ao longo do processo.

O processo inicia-se com a introdução de bobinas nas desbobinadoras, controlando-se a entrada destas com um medidor de espessura de raios gama, permitindo recolher-se informação da espessura em todo o comprimento da bobina que por sua vez auxilia no corte/desponte com a tesoura.

Para garantir um processo em contínuo, a máquina de soldar é necessária para soldar através de uma soldadura de contacto a união dos finais de cada bobine com os inícios das seguintes que vão entrar na linha.



Figura 17 - Máquina de soldar da linha de galvanização.

Para que seja possível a linha operar em contínuo durante a operação de soldadura, existe um acumulador de entrada na horizontal (capacidade de 240 m) constituído por um conjunto de rolos que trabalham sobre uma linha de carris, permitindo criar um armazenamento de material suficiente, dispensando-o para o forno, dando intervalo de tempo para realizar-se a soldadura entre bobinas, sem interrupções no processo.

De seguida, após uma centragem de banda, o material segue para a secção de processo, onde sofre um tratamento térmico no forno contínuo.

Primeiramente, o material é introduzido na zona de pré-aquecimento, onde através de queimadores de combustão direta de gás natural, são queimados sobre a superfície do aço os óleos residuais de laminagem entre outras impurezas aderentes. De seguida, o material evolui no forno para a zona de laboratório, onde é submetido a uma atmosfera de azoto e hidrogénio e a uma transmissão de calor através de tubagens radiantes, sofrendo um tratamento térmico (processo de reorganização estrutural do aço).^[18]

Tabela 2 - Características do forno contínuo da linha de galvanização

Zonas do forno	Características	Temperaturas
Pré-aquecimento	Chama direta	650°C – 700°C
Laboratório	Tubagens radiantes	700°C – 900°C
Manutenção	Resistências elétricas	680°C – 740°C
Soaking	6 ventiladores Jet Cooler	460°C – 485°C

Na zona de manutenção, a temperatura ambiente é garantida com recurso a resistências elétricas, promovendo-se um arrefecimento controlado do material antes de entrar na zona de soaking, onde através de ventiladores jet cooler's garante-se um arrefecimento até à temperatura ideal de entrada na cuba de zinco (temperatura ideal é igual à temperatura do banho de zinco). Tal como na zona de laboratório, também nestas zonas a atmosfera é constituída por azoto e hidrogénio (10 %-25 %).^[18]

Após o arrefecimento, o material é mergulhado na cuba de zinco (capacidade de 10 m³) composta essencialmente por zinco fundido (± 80 Ton de zinco) à temperatura de 457°C – 463°C, gamas de temperatura adequada para a fixação de zinco na superfície do aço.

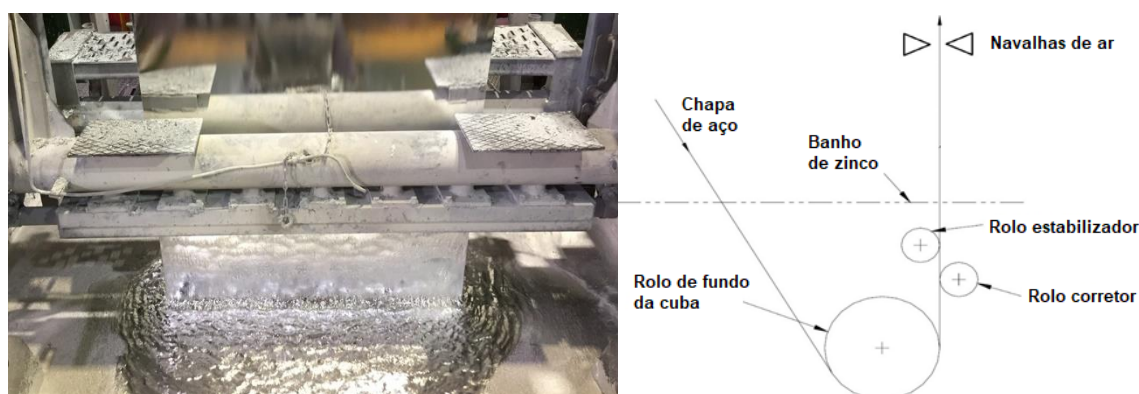


Figura 18 - Cuba de zinco da linha de galvanização e posterior representação do seu funcionamento.^[17]

O controlo da camada de zinco na superfície do aço é realizado através de lâminas de ar, que controlam com precisão o revestimento aplicado através do aumento do caudal de ar ou da distância das lâminas de ar à superfície do material, podendo variar entre 100 g/m² e 350 g/m².^[19]

À saída da cuba, o material é arrefecido através de ventiladores de ar fresco, originando a solidificação da camada de zinco e entra dentro de um tanque de água para um completo arrefecimento e limpeza. Concluído o processo de galvanização, o material segue para a caixa combinada, onde sofre um determinado alongamento através da diferença de velocidades entre dois conjuntos de rolos de entrada e saída, tal como representado na figura 19.

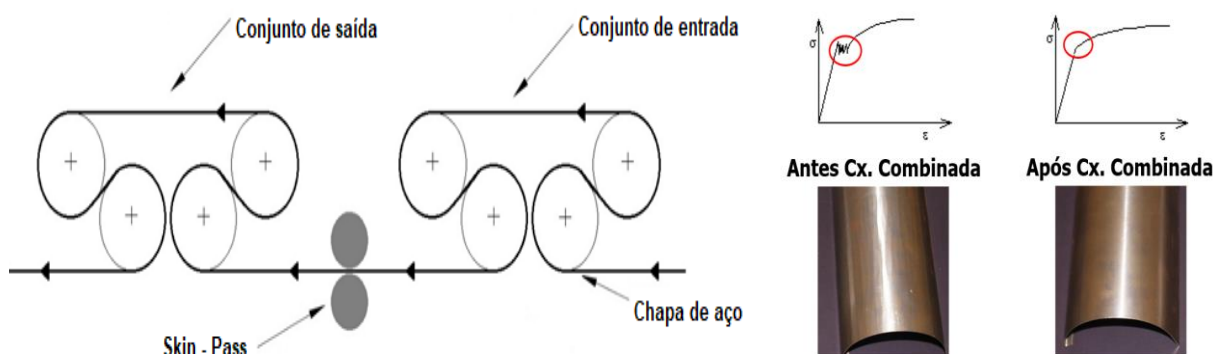


Figura 19 - Representação do funcionamento da caixa combinada da linha de galvanização e efeitos no material.^[17]

O objetivo do alongamento aplicado no material na caixa combinada é melhorar as características mecânicas deste, mais propriamente o patamar de cedência. Entre as seções da caixa combinada encontra-se ainda o skin-pass, equipamento com a finalidade de aplicar um acabamento final no material, melhorando a sua rugosidade.

Antes do processo terminar, o material é revestido por uma película de Cr (III) na zona da cromatagem através de dois conjuntos de rolos de aplicação no topo e base, para a proteção contra a prematura formação de ferrugem branca (oxidação do revestimento de zinco protetor) seguindo depois a secção de saída.



Figura 20 - Rolos de aplicação de passivante da cromatagem da linha de galvanização.

O processo termina com a separação das bobinas na zona da soldadura e posterior bobinagem do material na bobinadora de saída, que tal como na secção de entrada, existe um acumulador de saída que permite armazenar material e criar um intervalo de tempo para ocorrer o corte e separação das bobinas, sem interrupções no processo.

Para uma melhor compreensão do funcionamento da linha de galvanização, encontra-se em anexo (Anexo A.2) um diagrama com as respetivas entradas/saídas identificadas em cada etapa do processo acima descrito.

2.7 Descrição da zona de cromatagem

2.7.1 Passivante de crómio: matéria subsidiária da linha de galvanização

O elemento crómio é um metal de cor branca azulada, duro, quebradiço e muito resistente à corrosão que pode ser obtido a partir de compostos de crómio presentes no meio ambiente (solo, rocha, água, fauna, flora, regiões de atividade vulcânica), sendo a cromita (FeCr_2O_4) e a crocoíta (PbCrO_4) dos minerais mais explorados ou através de processos industriais pela indústria química.^[20] Possui diversos estados de oxidação, que variam entre crómio bivalente (Cr (II)), crómio trivalente (Cr (III)) e crómio hexavalente (Cr (VI)).

As formas mais estáveis são o Cr (III) e Cr (VI) que diferem entre si em termos biológicos, geoquímicos e toxicológicos, ou seja, o Cr (III) em baixas concentrações é considerado inofensivo e essencial ao metabolismo da glicose, de lípidos e de proteínas, enquanto que o Cr (VI) é considerado tóxico e apresenta efeitos cancerígenos e mutagénicos. No entanto, o elemento crómio na forma de Cr (III) pode ser oxidado na forma de Cr (VI) assim como o Cr (VI) pode ser reduzido na forma de Cr (III) através de reações de oxidação/redução.^[21]

A empresa adquire taras cúbicas (925 L) de passivante de Cr (III), um produto líquido, isento de Cr (IV) e fluor, comercializado para aplicações com aço GAL para uma proteção anticorrosiva.^[22] Apresenta uma cor verde escuro, um pH (10 g/L, 20°C) de aproximadamente 2,5 e uma densidade (20°C) de 1,189 g/cm³. Trata-se de um produto composto essencialmente por uma mistura de nitrato de crómio (III), orto fosfato de crómio, ácido cítrico, entre outros.^[23]

2.7.2 Condições de operação da cromatagem

O processo de cromatagem inicia-se, segundo a figura 21, com a regeneração da solução do tanque de preparação, onde através de uma bomba centrífuga o passivante proveniente da tara cúbica é introduzido no tanque e é diluído com água de uma tara cúbica de 1 000 L (elevada a 2 m do nível do solo e abastecida diretamente da rede de águas), até à capacidade máxima do tanque (400 L) através de agitação mecânica.

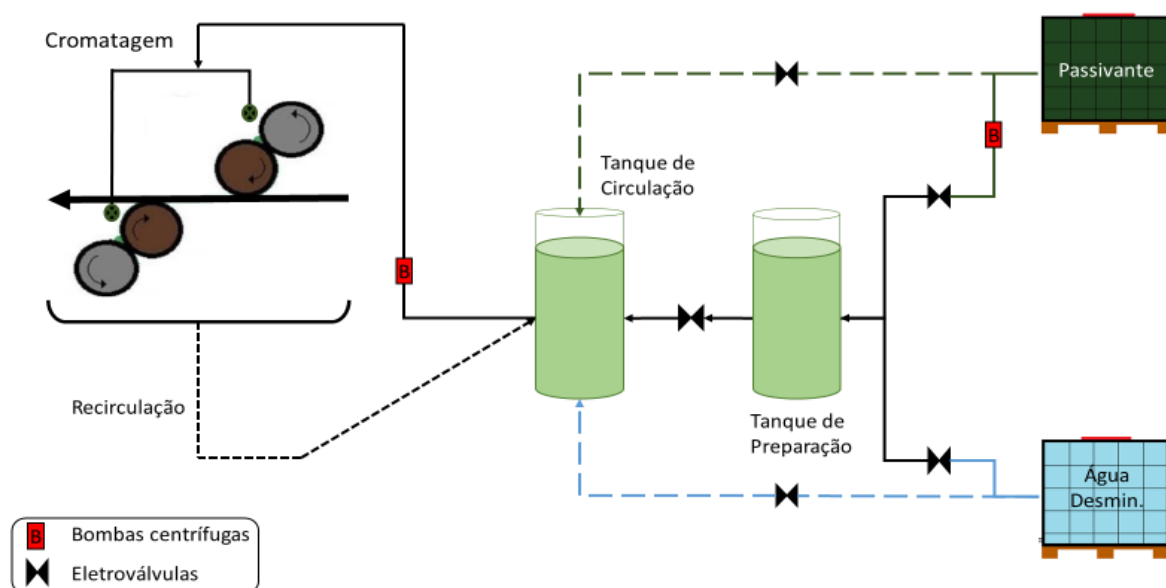


Figura 21 - Esquema do processo de operação da cromatagem.

O controlo das quantidades de passivante e água introduzidas no tanque de preparação e circulação é feito através de 3 varetas que podem ser ajustadas manualmente, onde a primeira controla o nível máximo em litros de passivante adicionado (varia consoante a concentração pretendida), a segunda controla o nível máximo de capacidade do tanque durante a adição de água e a terceira controla o nível mínimo de capacidade do tanque, dando indicações para iniciar-se uma regeneração da solução.

A partir deste tanque, a solução de Cr (III) preparada segue para um tanque de circulação de 200 L com agitação mecânica, que abastece diretamente a zona da cromatagem. Porém, cada tanque da cromatagem apresenta diferentes funções assim como diferentes condições de operação, como é possível observar através da tabela 3.^[19]

Tabela 3 - Parâmetros de operação dos tanques da cromatagem da linha de galvanização

Espessuras do material (mm)	Concentração de passivante de Cr (III)	
	Tanque de Preparação	Tanque de Circulação
2,29 – 2,99	15 % - 25 %	≥ 50 %
1,80 – 2,29		45 % - 50 %
1,30 – 1,79		40 % - 45 %
1,00 – 1,29		35 % - 40 %
0,70 – 0,99		30 % - 35 %
≤ 0,69		25 % - 30 %

O tanque de preparação tem como função compensar os níveis de passivante no tanque de circulação durante o processo, abastecendo-o, enquanto que a função do tanque de circulação é alimentar a cromatagem para a aplicação de uma película de Cr (III) na superfície do material. Comparando as concentrações de trabalho de ambos, as concentrações de passivante são superiores no tanque de circulação por este ser alimentado diretamente das taras cúbicas com passivante e/ou água sempre que seja necessário ajustar as concentrações de Cr (III) consoante as condições do processo.

Relativamente à cromatagem, a aplicação de passivante no material é efetuado através de dispersores que depositam a solução de Cr (III) entre dois rolos de aplicação situados no topo e base (rolo doctor a cinzento e rolo aplicador a castanho – figura 21) no qual à medida que o material atravessa os rolos é revestido na superfície de ambas as faces com uma película de Cr (III) que pode variar entre 15 mg/m² e 40 mg/m² para a proteção contra a prematura formação de ferrugem branca (oxidação do zinco).

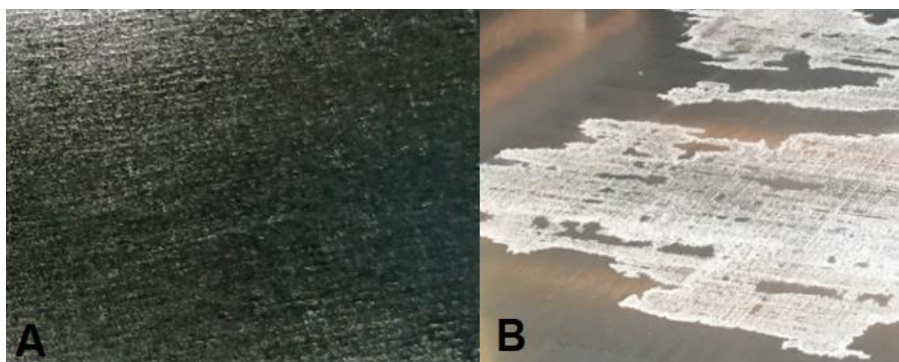


Figura 22 - Aparência da chapa galvanizada com zinco (A) e com zinco oxidado – ferrugem branca (B).

O excesso de passivante que sai dos rolos e não é aplicado no revestimento do material é depositado numa bandeja que se encontra no fundo da zona de aplicação para reaproveitamento, através de uma tubagem de recirculação de volta para o tanque de circulação.^[17]

Tendo em conta a recirculação, a temperatura da solução de Cr (III) no tanque de circulação encontra-se entre 21°C - 29°C, conforme as condições climáticas e a espessura do material.

Os ajustes das concentrações de Cr (III) durante o processo da cromatagem são feitos na própria cabine da linha através de um painel de controlo, permitindo adicionar passivante ou água nos tanques de preparação e circulação conforme os parâmetros definidos de operação. Porém, a precisão com que se ajusta as concentrações é muito baixa, não havendo um controlo preciso nas quantidades adicionadas de passivante e/ou água, tendo se de fazer um controlo adicional através de análises volumétricas por parte do laboratório de controlo de qualidade.

O controlo das concentrações de Cr (III) nos tanques é feito atualmente quatro vezes por turno, ou seja, num período de oito horas são recolhidas amostragens de duas em duas horas e determinadas as concentrações de Cr (III) pelo método de titulação.

Para um maior controle do processo, duas vezes por turno (de quatro em quatro horas) é determinado o revestimento de Cr (III) aplicado no material à saída da cromatagem pelo método de fluorescência de raios X através do equipamento de medição da Niton XL3t XRF analyzer da Thermo Fisher Scientific (figura 23).



Figura 23 – Equipamento de medição da Niton XL3t XRF analyzer da Thermo Fisher Scientific.

3. CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

Analizou-se os dados recolhidos ao longo do ano de 2020 pelo sistema de gestão da empresa, referentes às condições de operação das linhas de decapagem e galvanização, tendo se constatado que o método de controlo das concentrações de HCl e Cr (III) efetuado através de análises volumétricas pelo laboratório de controlo de qualidade da empresa poderia ser alvo de melhoria, desenvolvendo-se um estudo com vista a melhorar o controlo e estabilidade destas matérias subsidiárias ao longo dos processos de fabrico.

O estudo desenvolvido visou encontrar metodologias que proporcionassem um melhor controlo em contínuo nas linhas de produção, reduzindo-se as oscilações das concentrações devido ao tempo entre amostragens, o tempo de atuação para o controlo das concentrações de HCl e Cr (III) durante os processos e os custos associados ao consumo destes reagentes. Esta otimização para além de traduzir-se em benefícios ao nível económico e de qualidade de produto final, ao nível de segurança proporcionará melhores condições de trabalho para os trabalhadores expostos a estas soluções no seu dia-a-dia e ao nível ambiental, com a consequente redução dos consumos, reduz-se o impacte ambiental relacionado com a produção destas matérias e posterior tratamento e/ou resíduos poluentes para o meio ambiente.

3.1 Organização do plano de trabalho

Para o desenvolvimento e concretização deste trabalho, projetou-se um plano de trabalho dividido em cinco etapas conforme demonstrado na figura 24.

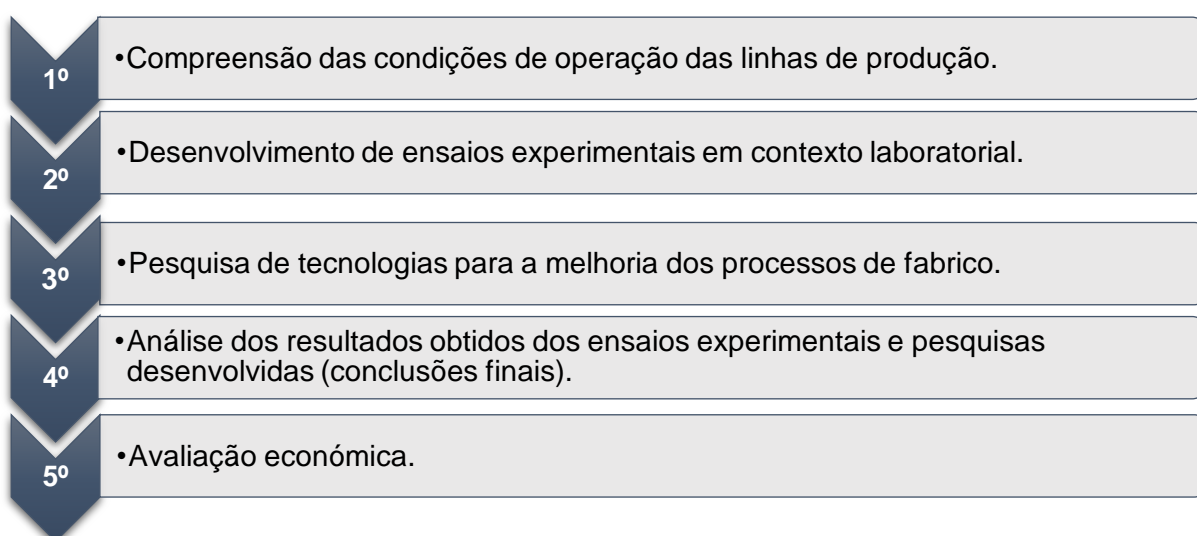


Figura 24 - Organização do plano de trabalho para o desenvolvimento do projeto.

Numa primeira etapa, procedeu-se à compreensão dos processos de produção da linha de decapagem e de galvanização através da leitura de diversos documentos internos relacionados com o seu funcionamento e condições de operação das mesmas. Foram também realizadas visitas às instalações e reuniões com os respetivos responsáveis e engenheiros de processo para uma melhor compreensão do funcionamento dos tanques de decapagem e da zona da cromatagem, regiões que seriam alvo de melhoria.

Tendo-se conhecimento do processo, numa segunda etapa realizou-se alguns ensaios experimentais em condições de operação semelhantes às das linhas de produção no próprio laboratório da empresa através de equipamentos disponibilizados para o efeito, contribuindo para uma maior recolha de dados e uma melhor compreensão do comportamento destas soluções segundo o princípio de medição de condutividade e/ou densidade.

Simultaneamente, numa terceira etapa procurou-se metodologias/tecnologias capazes de serem implementadas nas linhas para o controlo e determinação das concentrações de HCl e Cr (III) em contínuo, proporcionando vantagens para os processos de fabrico em comparação ao método de controlo utilizado em laboratório. Realizaram-se pesquisas ao nível de artigos científicos e foram contactadas diversas empresas especializadas em instrumentação, de forma a analisar diversas metodologias/tecnologias com potencial para a otimização em questão.

Porém, não foi possível avaliar e testar em condições semelhantes às de operação nas linhas de produção muitas destas metodologias/tecnologias devido, em grande parte, à indisponibilidade das empresas contactadas apresentarem os respetivos equipamentos para demonstração assim como à situação pandémica vivida durante o período de desenvolvimento deste estudo (Covid-19), impossibilitando a deslocação destas às instalações da Lusosider Aços Planos, S.A.

Posto isto, na quarta etapa analisou-se toda a informação recolhida proveniente de pesquisa e ensaios experimentais de forma a propor as metodologias/tecnologias que melhor se adaptam ao controlo das soluções de HCl e Cr (III) nas linhas face às condições reais de operação, desde variações de concentração, temperatura entre outras variáveis que teoricamente se desconheciam.

Na quinta e última etapa, realizou-se uma avaliação económica dos custos de aquisição dos equipamentos propostos para implementação nas linhas face aos benefícios destes para os processos de fabrico da linha de decapagem e de galvanização.

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Métodos volumétricos (titulação)

A titulação ácido-base é um método de análise quantitativa para determinação da concentração de uma solução ácida/básica (titulado) através da neutralização com uma solução padrão de referência básica/ácida (titulante) de concentração conhecida.

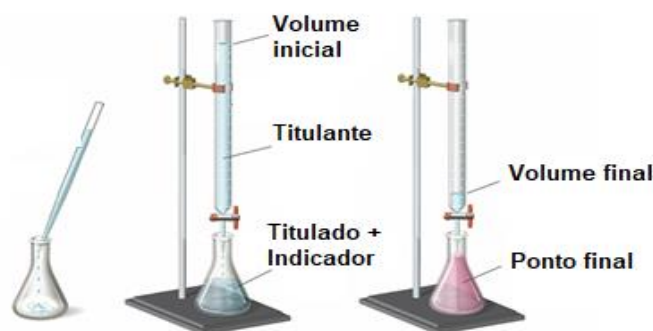


Figura 25 - Esquema da titulação ácido/base.^[24]

Para controlar o final da titulação, é utilizando um indicador de pH com a propriedade de mudança de cor em função da variação do pH, ou seja, quando a solução titulante neutralizar a solução titulado, ocorre uma mudança de pH visível através de uma mudança de cor que ocorre próximo do ponto de equivalência desta reação (entre pH 6 - 8), indicando o fim da titulação.

Tendo em conta que a empresa utiliza esta metodologia para controlo e determinação das concentrações de HCl e Cr (III) nas linhas, os procedimentos laboratoriais podem ser consultados em anexo para uma melhor compreensão das bases de cálculo (Anexo B.1 e B.3).

Em relação à determinação das concentrações de ferro das soluções da linha de decapagem, cujo procedimento laboratorial pode ser consultado em anexo (Anexo B.2), trata-se de um método de titulação redox, cujo controlo final da titulação é diferente à titulação ácido/base anteriormente descrita.

A titulação redox consiste numa reação de oxidação-redução entre o titulado e o titulante, cujo fim da titulação pode ser determinado através da variação do potencial elétrico ou a partir da mudança de cor com indicadores redox, substâncias que mudam de cor quando são oxidadas ou reduzidas.

4.2 Métodos condutivimétricos

O parâmetro de condutividade de uma solução é o resultado da mobilidade de todos os iões sob a influência de um campo elétrico.^[25] A medição deste parâmetro está correlacionada com as seguintes equações (Eq. 1, 2 e 3):

$$\text{Condutividade (k)} = F \sum |z_i| c_i u_i \quad (1)$$

$$\text{Condutância/Condutividade molar de um ião } (\lambda_i) = \frac{k_i}{c_i} = z_i u_i F \quad (2)$$

$$\text{Condutância/Condutividade molar de dois ou mais iões } (\Lambda) = \sum \lambda_i = \sum \frac{k_i}{c_i} \quad (3)$$

Onde F corresponde à constante de Faraday ($9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$), z_i ao número de cargas iónicas, c_i à concentração iónica e u_i à mobilidade iónica (velocidade de movimentação dos iões). As unidades de medição da condutividade, expressas pelo Sistema Internacional de Unidades (S.I.), são siemens por metro (S/m), embora possa ser expressa em milisiemens por centímetro (mS/cm) ou microsiemens por centímetro ($\mu\text{S/cm}$). Para as condutâncias/condutividades molares, as unidades de medição são em Siemen por centímetro quadrado (S cm^2).

Sendo a condutividade um parâmetro de medição generalizado, utilizado em muitos setores industriais, existem dois tipos de equipamentos com princípios de medição diferentes: i) Equipamentos de medição de condutividade condutiva, normalmente utilizados para medição de soluções com baixa condutividade; ii) Equipamentos de medição de condutividade indutiva, recomendados para medição de soluções com alta condutividade.^[26]

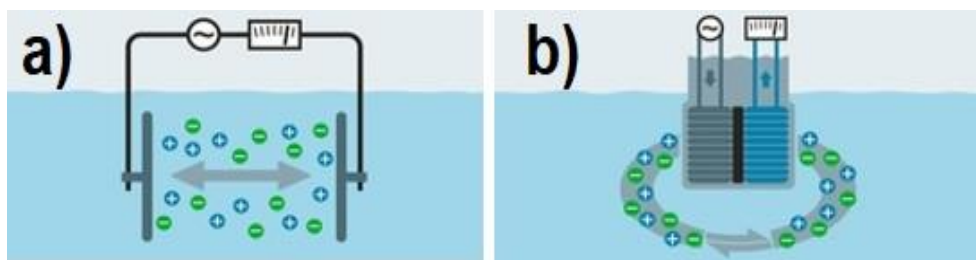


Figura 26 – Princípio de medição da condutividade com sensores condutivos (a) e sensores indutivos (b).^[26]

Os sensores de condutividade condutiva são normalmente compostos por dois eletrodos posicionados de forma oposta um ao outro, onde a medição é feita através da aplicação de uma tensão alternada nos dois eletrodos que geram uma corrente no meio (figura 26).

A intensidade da corrente depende do número de iões (aniões e catiões) livres presentes na solução e das suas mobilidades, ou seja, quanto maior for o número e a mobilidade dos iões livres, maior a intensidade da corrente gerada e maior a medição da condutividade da solução registada pelo equipamento.

Relativamente aos sensores de condutividade indutiva, o princípio de medição é diferente como consta na figura 26. Os sensores são compostos normalmente por duas bobines, uma de transmissão eletromagnética que induz uma tensão elétrica na solução, causando a excitação e mobilidade dos iões presentes, que consequentemente, geram uma corrente elétrica alternada. Esta corrente alternada por sua vez forma um campo magnético alternado para uma bobine recetora, causando também a receção de uma corrente elétrica, cuja intensidade está diretamente relacionada com a condutividade. Quanto maior a intensidade desta corrente elétrica, maior o número de iões presentes na solução e maior o registo de condutividade por parte do equipamento de medição.

4.3 Métodos densimétricos

O conceito de densidade absoluta é a relação entre a massa de uma substância (líquida, sólida ou gasosa) por unidade do seu volume, no qual em unidades S.I. é expressa em quilogramas por litro (Kg/L) ou alternativamente em gramas por mililitro (g/mL).^[27]

Sendo a densidade uma propriedade específica para cada substância, pode ser calculada para líquidos, sólidos ou gases através da seguinte Eq. 4:^[28]

$$\text{Densidade absoluta (d)} = \text{massa} / \text{volume} \quad (4)$$

Densidade relativa é definida pela razão entre as densidades absolutas de duas substâncias (Eq. 5):

$$\text{Densidade relativa (d)} = d_1 / d_2 \quad (5)$$

Onde d_2 corresponde à densidade absoluta de uma substância padrão, por exemplo a densidade absoluta da água, igual a $1,00 \text{ g/cm}^3$ à temperatura ambiente (25°C). Fatores como variações de temperatura e/ou pressão interferem na medição da densidade, uma vez que provocam alterações no volume das substâncias, alterando a densidade destas.

Ambas as equações são geralmente utilizadas para a medição densidade de uma substância, tanto à escala laboratorial através de picnómetros, balanças analíticas ou densímetros bem como à escala industrial, através de medidores mássicos de Coriolis e refratómetros, equipamentos modernos com maior estabilidade e precisão, mas com princípios de medição diferentes.^[29]

Os medidores mássicos baseados no efeito Coriolis são capazes de medir a densidade através da frequência de vibração utilizando um ou dois pares de tubos, normalmente em formato de “U” por onde o fluído do processo circula.

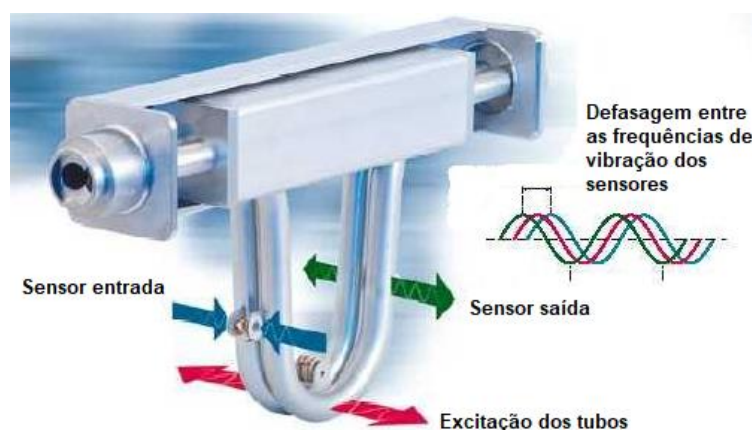


Figura 27 - Esquema do funcionamento do medidor mássico baseado no efeito de Coriolis.^[30]

Os tubos são excitados magneticamente para uma frequência de vibração no qual, quando vazios apresentam uma determinada frequência de vibração que é alterada quando há circulação de um fluido. A relação entre a frequência de vibração dos tubos com e sem fluido detetada pelo equipamento é proporcional à densidade.

Em relação aos refratômetros, o princípio de medição de densidade baseia-se na refração da luz determinada através do índice de refração da luz (N), calculado segundo a Eq. 6:^[31]

$$N = C / V \quad (6)$$

Onde C corresponde à velocidade da luz no vácuo (299792458 m/s) e V à velocidade da luz no meio. Tendo em conta que a velocidade da luz é sempre superior no vácuo (N=1) do que no meio, a partir deste índice determina-se o quanto a velocidade da luz é reduzida no meio.

Esta tecnologia de medição é composta por uma fonte de luz, normalmente de infravermelhos que emite um feixe de luz contra a interface entre um prisma ótico e a solução do processo (meio) em diferentes ângulos. Dependendo do ângulo, alguns feixes de luz são totalmente refletidos, alguns são parcialmente refletidos enquanto que outros na sua maioria são refratados na solução do processo acabando por criar assim uma imagem ótica com uma região escura e outra clara.^[32]

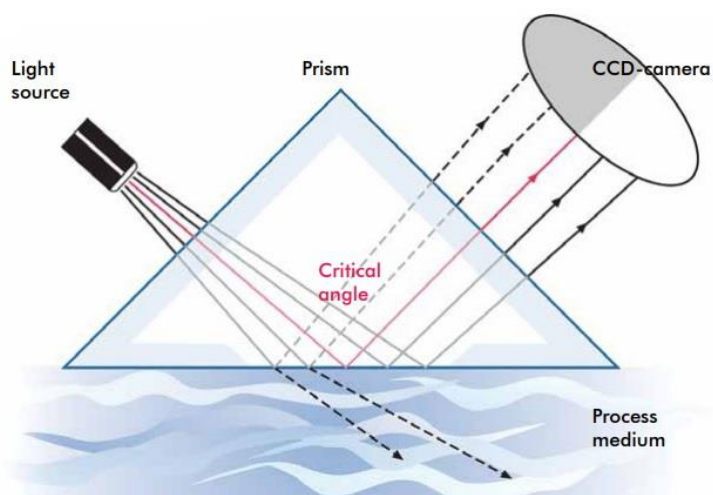


Figura 28 - Princípio de medição da densidade através de refratometria.^[32]

O ângulo correspondente à região escura denomina-se de ângulo crítico de reflexão total, sendo em função deste ângulo que o índice de refração é calculado e a densidade da solução determinada. Um dispositivo de carga acoplada (CCD-câmara) constituído por fotocélulas deteta a imagem ótica e a região escura, convertendo-os num sinal elétrico correspondente à posteriori a uma leitura do índice de refração indicativa da densidade da solução do processo.

4.4 Métodos espectrofotométricos: espectrofotômetro de absorção UV-Vis

A espectrofotometria é uma técnica analítica ótica muito utilizada na área da ciência e tecnologia que se baseia na medida quantitativa da interação da radiação eletromagnética com o material.^[33] Todo material absorve, transmite ou reflete radiação eletromagnética em um determinado espectro eletromagnético, como consta na figura 29.

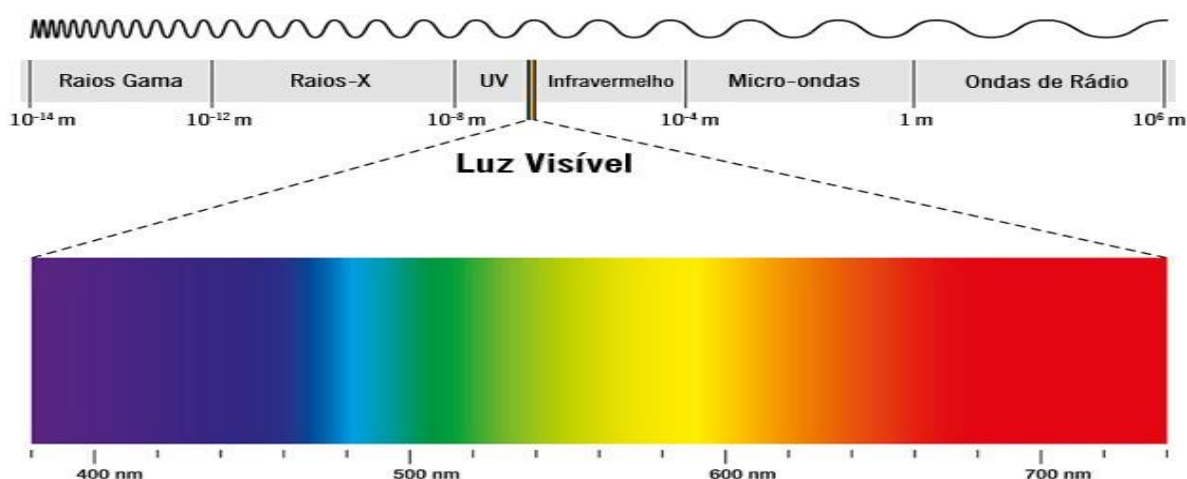


Figura 29 – Espectro eletromagnético da radiação eletromagnética.^[34]

O espectro eletromagnético é o conjunto de todas as radiações eletromagnéticas, desde raios gama, raios X, ultravioleta (UV), visível, infravermelho (IV), micro-ondas e radiofrequência (RF) de acordo com as suas frequências e comprimentos de onda. Segundo a figura 29, à esquerda do espectro visível encontram-se as radiações com maiores frequências e consequentemente com menores comprimentos de onda e à direita do espectro visível, as radiações com menores frequências e maiores comprimentos de onda.

Assumindo que cada radiação interage de forma diferente com a matéria, existem diferentes equipamentos denominados de espectrofotômetros capazes de medir e quantificar a intensidade da radiação absorvida, transmitida ou refletida de um material, como por exemplo o espectrofotômetro de absorção UV-Vis.

Este equipamento baseia-se na medição da absorção de radiação nas regiões do UV (entre 200 – 380 nm) e do visível (entre 380 e 750 nm) do espectro eletromagnético, cuja absorvância através da radiação UV-Vis causa a excitação atômica no material, ou seja, transições eletrônicas moleculares detetadas pelo equipamento para assim quantificar os elementos constituintes do material analisado.^[35]

Segundo a lei de Beer-Lambert, existe uma relação exponencial entre a absorção de radiação através de uma substância e a concentração da substância, assim como também existe uma relação entre a absorção e a distância da substância atravessada pela radiação através da fórmula (Eq. 7):^[36]

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \epsilon cL \quad (7)$$

Onde A é a absorvância medida, I_t a intensidade da radiação transmitida pela substância, I_0 a intensidade da radiação incidente a um dado comprimento de onda, ϵ corresponde à constante conhecida de absortividade molar, propriedade própria de cada substância, indica a quantidade de radiação que é absorvida num determinado comprimento de onda, L é a distância da radiação percorrida pela substância e c, a concentração da substância em mol/L.

Relativamente ao princípio de medição da absorvância pelo espectrofotômetro de absorção UV-Vis, o seu funcionamento depende de alguns componentes principais desde fonte de luz, monocromador, cubeta e detetor tal como representado no esquema da figura 30.^[37]

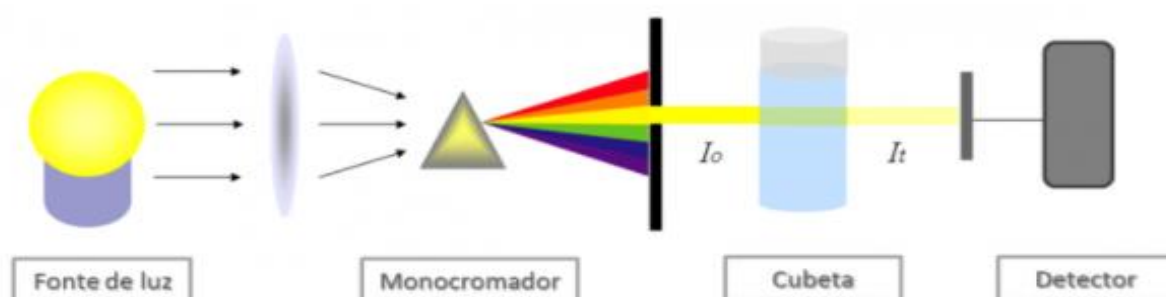


Figura 30 – Esquema do princípio de medição de um espectrofotômetro de absorção UV-Vis.^[37]

O funcionamento do espectrofotômetro tem início com a colocação de uma amostra dentro do equipamento numa cubeta, pequeno recipiente utilizado para conter o material a ser analisado. As cubetas podem ser quadradas, retangulares ou redondas e constituídas de vidro, sílica ou plástico.

Após a colocação, há uma fonte de luz (radiação) composta por uma lâmpada de deutério e de tungstênio que emite radiação UV e visível em diversos comprimentos de onda, incidindo em um monocromador que transforma a radiação emitida em um único comprimento de onda, ou seja, radiação monocromática. Essa radiação de seguida incide sobre a amostra na cubeta, onde parte da intensidade é absorvida pela amostra e a restante é transmitida, sendo detetada posteriormente por um detetor que envia os dados recolhidos para um computador a fim de quantificar e determinar as concentrações da substância da amostra analisada.

O espectrofotômetro é um equipamento de elevada precisão e sensibilidade, qualquer interferência pode resultar em erros nos resultados obtidos. As cubetas têm um papel fundamental e a sua limpeza e correta utilização são essenciais para a obtenção de resultados corretos e coerentes.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente, para ambas as linhas de produção (decapagem e galvanização), procedeu-se à recolha de ± 5 L de solução de ácido fresco de HCl dos tanques de armazenamento da decapagem e de ± 5 L de solução passivante das taras cúbicas da zona da cromatagem para a preparação de soluções padrão com recurso a material corrente de laboratório (p.e. provetas graduadas e balões volumétricos).

Tendo em conta as condições de operação das linhas, para os tanques de decapagem preparou-se 11 soluções padrão de 1 L com diferentes concentrações de HCl, desde 20 g/L até 200 g/L e para os tanques da cromatagem foram preparadas 9 soluções padrão de 1 L com diferentes concentrações de Cr (III), desde 10 % até 90 %, cujas preparações de ambos podem ser consultadas em anexo (Anexo C.1 e C.2). As diluições foram realizadas para ambas as soluções padrão com água desmineralizada, cujo volume foi adicionado conforme o menisco dos balões volumétricos de 1L.

As concentrações foram confirmadas através de análises volumétricas, conforme os procedimentos laboratoriais descritos em anexo (Anexo B.1 e B.3) para de seguida, proceder-se à realização de ensaios através de sensores de condutividade disponibilizados para a medição e registo do parâmetro de condutividade destas soluções com o intuito de construir-se uma correlação direta entre a condutividade e as concentrações de HCl e Cr (III).

Os ensaios com os sensores de condutividade foram efetuados tendo em conta algumas características destes equipamentos de medição, tais como:

- ✓ Prévia limpeza dos sensores de condutividade e posterior calibração a zero antes e após qualquer medição;
- ✓ Completa imersão dos sensores e cumprimento do tempo de estabilização dos equipamentos para obtenção de leituras de condutividade precisas;
- ✓ Distanciamento adequado entre os sensores e a superfície dos copos de precipitação que contém as soluções de interesse, igual ou superior a 2,5 cm, de forma a evitar interferências nos registos de condutividade por parte dos equipamentos;
- ✓ Promoção de agitação das soluções durante a medição para uma maior homogeneização, tendo-se o cuidado de não promover uma agitação em demasia para evitar a formação de bolhas que prejudicam a precisão dos equipamentos de medição;
- ✓ Entre outros cuidados na ótica do utilizador, nomeadamente um espírito crítico para obtenção de leituras de condutividade estáveis e precisas.

Para além disso, com o intuito de efetuar medições de condutividade às soluções padrão de HCl e Cr (III) em condições semelhantes às de operação das linhas de produção, os ensaios foram realizados com algumas diferenças entre ambos os casos de estudo, como é possível observar-se na tabela 4.

Tabela 4 – Condições de medição da condutividade para as soluções padrão de HCl e Cr (III) das respetivas linhas de produção

	Soluções padrão de HCl (Linha de decapagem)	Soluções padrão de Cr (III) (Linha de galvanização)
Sensores de Condutividade	EMERSON e HACH	WTW, EMERSON e HACH
Copos de precipitação	1000 mL	1000 mL
Quantidade de solução	600 mL	600 mL
Temperatura	Temperatura ambiente Temperatura 80°C – 90°C	Temperatura ambiente Temperatura 30°C – 25°C
Agitação	100 – 200 rpm	300 – 400 rpm

Dada as diferentes faixas de medição de condutividade das soluções padrão de HCl e Cr (III) e de forma a promover uma maior recolha de dados, os ensaios foram realizados com diferentes equipamentos de medição, nomeadamente com dois sensores de condutividade indutiva da marca EMERSON e HACH e com um sensor de condutividade condutiva da marca WTW.

Para ambas as soluções padrão, as medições de condutividade foram realizadas em copos de precipitação de 1000 mL com 600 mL de solução, garantindo-se uma completa imersão dos sensores e um distanciamento entre os sensores e a superfície em largura de 3,5 cm e em comprimento de 5,0 cm, elevando-se ambos os sensores com um material plástico improvisado, suficientemente compacto entre o suporte dos sensores e o copo de precipitação para evitar interferências nas leituras de condutividade obtidas pelos equipamentos, tal como consta na figura 31.

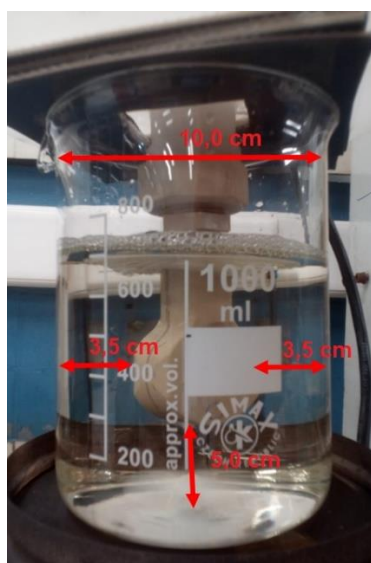


Figura 31 - Distanciamento entre o sensor de condutividade (EMERSON) e a superfície do copo de precipitação de 1000 mL durante a medição da condutividade da solução padrão de HCl.

Primeiramente, foram efetuadas medições de condutividade à temperatura ambiente e de seguida às temperaturas de trabalho das respetivas linhas de produção, sempre com agitação mecânica através de uma placa de agitação, tal como consta na tabela 4, para uma maior homogeneização das soluções padrão e precisão nas leituras de condutividade obtidas pelos equipamentos de medição.

Os registos de condutividade respeitaram o tempo de estabilização de ambos os sensores de condutividade, sendo apenas de alguns segundos (2 – 3 segundos), registando-se os valores de condutividade após a temperatura se manter estável. No caso de existir variações de temperatura detetadas pelos equipamentos, foi necessário aguardar um período de tempo superior até que estabilize.



Figura 32 - Procedimento realizado para os registos de condutividade das soluções padrão de HCl a diversas temperaturas, com recurso a placa de aquecimento, placa de agitação e equipamento de medição da EMERSON.

Na prática, segundo a figura 32, após registar-se os valores de condutividade das soluções padrão de HCl e/ou Cr (III) à temperatura ambiente, procedeu-se ao aquecimento das mesmas numa placa de aquecimento cuja temperatura foi controlada com um termómetro. Quanto as soluções estivessem próximas da temperatura de interesse (90°C para as soluções de HCl e 30°C para as soluções de Cr (III)), estas foram transferidas juntamente com os sensores de condutividade para uma placa de agitação para estabilizarem e arrefecerem, de forma a registar-se a condutividade destas com temperaturas semelhantes às de operação nas linhas de produção, ou seja, entre 90°C – 80°C para as soluções de HCl e entre 30°C – 25°C para as soluções de Cr (III). Importante mencionar que durante os períodos de aquecimento/arrefecimento, os copos de precipitação estiveram praticamente selados com o suporte dos sensores para evitar a evaporação das soluções.

No entanto, as leituras de condutividade obtidas com as soluções padrão de Cr (III) à temperatura de 30°C – 25°C não foram coerentes, tendo sido excluídas para o estudo em questão. Neste caso, visto que o objetivo destes ensaios seria verificar a viabilidade desta metodologia em determinar com precisão as concentrações de Cr (III), deu-se continuidade aos ensaios apenas com os valores de condutividade registados à temperatura ambiente.

Posto isto, os dados recolhidos dos ensaios realizados com soluções padrão são utilizados para a construção de curvas analíticas padrão, de modo a correlacionar as diferentes concentrações de HCl e Cr (III) com o parâmetro de condutividade tendo em atenção o efeito da temperatura.

De seguida, procedeu-se à realização de ensaios em diversas amostras recolhidas dos tanques de decapagem e dos tanques da cromatagem com base no mesmo procedimento com que foram realizados os ensaios anteriormente descritos com soluções padrão, porém com algumas exceções:

- ✓ Todas as amostras das linhas de produção, para um maior rigor nas leituras de condutividade à temperatura ambiente, após a recolha foram armazenadas em recipientes fechados longe da luz solar por um período de 24 horas.
- ✓ Para as amostras dos tanques de decapagem, foram determinadas igualmente as concentrações de HCl e Fe (II), presente como subproduto do processo de decapagem para uma maior análise dos resultados obtidos dos ensaios condutivimétricos;
- ✓ As amostras dos tanques de cromatagem foram recolhidas, por uma questão prática, em recipientes de 200 mL, realizando-se os ensaios em condições diferentes às praticadas com soluções padrão de Cr (III). Neste caso, utilizou-se copos de precipitação de 250 mL com aproximadamente 200 mL de amostra, de forma a garantir uma completa imersão dos sensores de condutividade, com uma agitação de 200 – 300 rpm durante os registos de condutividade à temperatura ambiente.

Visto que os copos de precipitação de 250 mL são ligeiramente mais estreitos, o distanciamento entre os sensores e a superfície dos copos em largura foi de 2,0 cm e em comprimento de 2,5 cm, medidos com o material plástico improvisado para elevar e suportar os sensores, como se pode observar na figura 33.

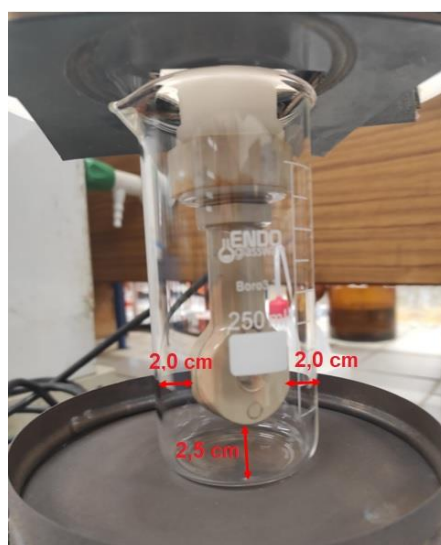


Figura 33 - Distanciamento entre o sensor de condutividade (EMERSON) e a superfície do copo de precipitação de 250 mL durante a medição da condutividade das soluções de passivação dos tanques da cromatagem

De forma a garantir-se que as leituras de condutividade obtidos dos ensaios não são influenciadas pela proximidade dos sensores à superfície dos copos de precipitação, realizou-se alguns testes com as soluções padrão em ambos os copos de precipitação de 250 mL e de 1000 mL, cujos resultados encontram-se em anexo (Anexo C.3). Constatou-se que as diferenças não eram significantes, obtendo-se diferenças em alguns padrões de apenas -0,50 mS/cm e -2,5 mS/cm com os sensores da EMERSON e HACH. Com o sensor da WTW obteve-se diferenças de apenas -0,1 mS/cm e -0,2 mS/cm, não tendo sido contabilizadas porque foram consideradas erros de medição do próprio equipamento.

Por conseguinte, considerou-se todos os registos de condutividade válidos para serem correlacionados com as curvas analíticas padrão, de forma a avaliar-se a precisão desta metodologia em determinar as concentrações de HCl e Cr (III) nos tanques das respetivas linhas de decapagem e de galvanização.

No entanto, tendo em conta os resultados obtidos, houve a necessidade de realizar-se alguns ensaios recorrendo-se a outras metodologias para confirmar a presença de contaminantes nas amostras recolhidas e analisadas dos tanques da cromatagem.

Relativamente aos tanques de decapagem, tendo em conta as condições de operação e os resultados obtidos dos ensaios realizados, optou-se por não se realizar quaisquer ensaios a partir de outras metodologias mencionadas, assumindo-se que os resultados destes seriam semelhantes e pouco conclusivos em relação aos resultados obtidos por métodos condutivimétricos.

Para verificar a presença de Cr (VI) nas soluções dos tanques da cromatagem, realizou-se ensaios com um espectrofotómetro UV-Vis multiskan™ SKY da Thermo Scientific disponibilizado pelo laboratório do Instituto Politécnico de Setúbal (IPS).



Figura 34 - Espectrofotómetro UV-Vis Multiskan™ SKY da Thermo Scientific utilizado para os ensaios experimentais.

Para a realização destes ensaios, preparou-se cinco cuvetes para serem analisadas no espectrofotómetro, dos quais:

- ✓ Cuvete 1: Solução em Branco de água desmineralizada;
- ✓ Cuvete 2: Solução padrão de dicromato de crómio 0,05 M, indicativa para a presença de Cr (VI), diluída duas vezes na proporção 1/2 e uma vez na proporção de 1/10 com água desmineralizada ($1,25 \times 10^{-3}$ M);
- ✓ Cuvete 3: Solução padrão de nitrato de potássio 0,05 M, indicativa para a presença de Cr (III), diluída uma vez na proporção 1/2 com água desmineralizada ($2,5 \times 10^{-2}$ M);
- ✓ Cuvete 4: Solução do tanque de preparação com uma concentração de 18 % Cr (III), diluída uma vez na proporção 1/40 com água desmineralizada (0,45 % Cr (III));
- ✓ Cuvete 5: Solução do tanque de circulação com uma concentração de 33 % Cr (III), diluída uma vez na proporção 1/40 com água desmineralizada (0,83 % Cr (III));

Preparou-se uma solução em branco com água de forma a verificar e/ou eliminar possíveis interferências nos resultados obtidos pelo equipamento com amostras dos tanques. Ambas as soluções dos tanques de cromatagem foram diluídas com água devido à intensa coloração verde escuro opaco proporcional às elevadas concentrações de Cr (III), que prejudicam nos resultados obtidos pelo equipamento. Durante os ensaios realizados, teve-se sempre o cuidado ao manusear as cuvetes de forma a não tocar na superfície ótica desta para evitar interferências nas medições efetuadas.

Com base nos dados recolhidos dos ensaios, foi possível quantificar os elementos constituintes das soluções de passivação da cromatagem a fim de determinar-se a presença ou não de Cr (VI) proveniente de reações de oxidação/redução do Cr (III).

Relativamente aos métodos densimétricos, realizou-se alguns ensaios experimentais semelhantes recorrendo-se a uma balança analítica AG204 da METTLER TOLEDO.

Procedeu-se à realização de análises volumétricas para confirmação das concentrações de Cr (III) das soluções padrão anteriormente preparadas e de seguida, efetuou-se a pesagem de cada solução padrão na balança analítica com o auxílio de copos de precipitação e pipetas volumétricas. O procedimento adotado para esta metodologia foi:

- ✓ **1º** Pesar na balança um copo de precipitação de 50 mL ou 100 mL vazio, registando o valor como peso inicial;
- ✓ **2º** Adicionar um volume de 25 mL de solução padrão com uma pipeta volumétrica de $25,0 \pm 0,03$ mL para o copo de precipitação anteriormente pesado vazio;
- ✓ **3º** Pesar na balança o copo de precipitação com 25 mL de solução padrão, registando o valor como peso final;

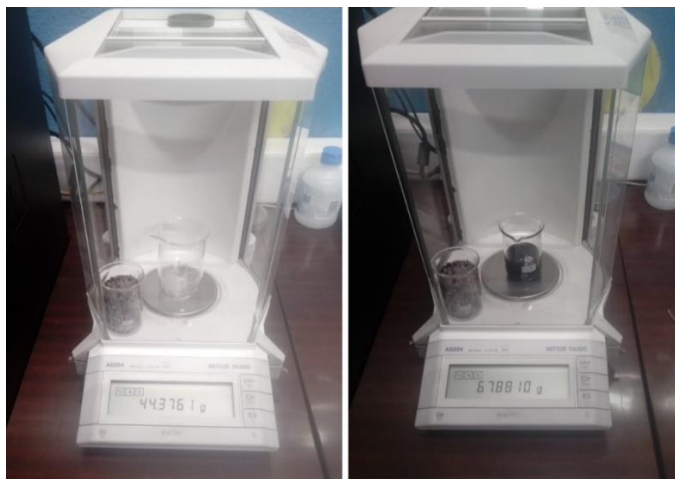


Figura 35 – Procedimento realizado para a pesagem de soluções de passivação na balança analítica AG204.

A diferença entre os pesos finais e iniciais registados correspondem aos pesos das soluções padrão, no qual é possível a partir destes calcular o respetivo parâmetro de densidade de cada solução, tal como apresentado na Eq. 8 e 9:

$$\text{Peso da solução (m)} = P_f - P_i \quad (8)$$

$$d = m / v \quad (9)$$

Onde m corresponde ao peso/massa da solução, P_f corresponde ao peso final, P_i ao peso inicial, d ao parâmetro de densidade e v ao volume de solução (25 mL).

Com base nos dados recolhidos e calculados destes ensaios (Anexo C.4), construiu-se curvas analíticas padrão de forma a correlacionar o parâmetro de medição de densidade com as diferentes concentrações de Cr (III) à temperatura ambiente, para em seguida, ensaiar-se diversas amostras recolhidas dos tanques de preparação e circulação segundo o mesmo procedimento experimental descrito para as soluções padrão.

A partir da correlação das densidades calculadas das amostras dos tanques da cromatagem com a curva analítica padrão é possível avaliar a precisão desta metodologia em determinar as concentrações de Cr (III) assim como confirmar a presença de contaminantes de zinco e/ou ferro provenientes do próprio processo nas soluções de passivação analisadas.

6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1 Linha de decapagem

Tendo em conta o procedimento experimental descrito anteriormente no capítulo 5, após a preparação de onze soluções padrão de HCl, determinou-se através de análises volumétricas as concentrações e registou-se os valores de condutividade com os equipamentos de medição da EMERSON e HACH, de forma a correlacionar o parâmetro de condutividade com as respetivas concentrações de HCl tendo em atenção os efeitos da temperatura.

No entanto, comparando os resultados obtidos com uma base de dados de condutância da EMERSON para o HCl (Anexo D.1), foi possível constatar que o pico máximo de condutância seria próximo de 850,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (850,0 mS/cm) com uma concentração de HCl em percentagem de $\pm 19\%$ a 25°C, ao contrário dos valores de condutividade obtidos com o equipamento de medição da EMERSON.^[38]

Com este equipamento obteve-se valores de condutividade superiores de 919,9 mS/cm para uma concentração de HCl de 130,2 g/L (11,1 %) até 1011,0 mS/cm para uma concentração de 215,8 g/L (18,4 %) a 23°C (Anexo E.1). Verificou-se que as leituras de condutividade registadas não estão corretas, sendo superiores aos valores reais de condutividade, rejeitando-se os dados recolhidos a partir deste equipamento.

O estudo dos métodos condutivimétricos foi realizado através dos dados recolhidos com o equipamento de medição da HACH, tal como consta na figura 36 e tabela 5.

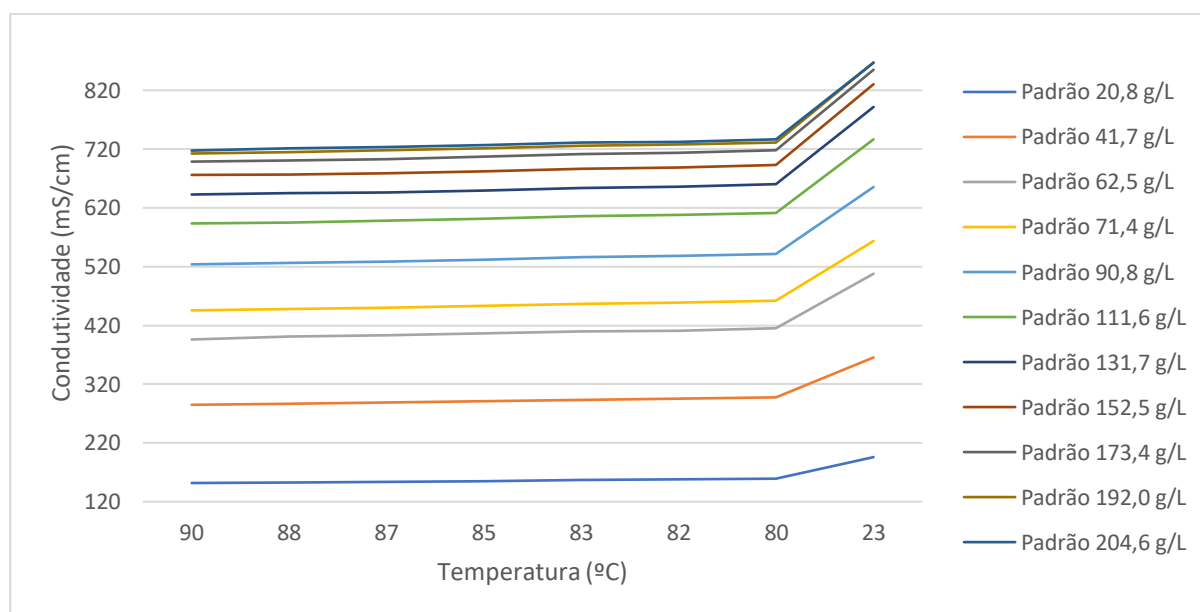


Figura 36 – Registo das leituras de condutividade das soluções padrão de HCl com equipamento de medição da HACH, tendo em conta as variações de temperatura.

Tabela 5 – Tabela dos valores de condutividade registados de cada solução padrão de HCl a diferentes temperaturas, com o equipamento de medição da HACH

	90 °C	88 °C	87 °C	85 °C	83 °C	82 °C	80 °C	23 °C
— Padrão 20,8 g/L	151,8	153,1	153,8	155,2	156,7	157,7	159,0	195,8
— Padrão 41,7 g/L	284,8	287,1	288,4	290,8	293,4	294,8	297,2	365,4
— Padrão 62,5 g/L	396,0	400,5	402,7	406,5	409,6	411,3	414,8	507,8
— Padrão 71,4 g/L	445,5	448,0	449,8	453,0	456,4	458,3	462,0	563,5
— Padrão 90,8 g/L	523,8	526,7	528,0	531,8	536,1	537,9	542,0	655,4
— Padrão 111,6 g/L	593,4	595,4	597,7	601,7	605,4	607,5	611,3	736,5
— Padrão 131,7 g/L	642,6	644,6	646,2	649,4	653,2	655,8	660,1	791,5
— Padrão 152,5 g/L	676,0	676,8	678,4	682,2	686,8	688,7	693,2	830,3
— Padrão 173,4 g/L	698,6	700,9	703,0	707,0	711,3	713,5	717,7	854,9
— Padrão 192,0 g/L	712,4	715,2	717,5	721,2	725,3	727,5	731,1	867,2
— Padrão 204,6 g/L	717,4	721,3	723,1	726,5	730,5	732,6	736,8	866,9

Com base nos dados recolhidos, indicados na tabela 5, foi possível observar que:

- ✓ Os valores de condutividade aumentam significativamente à medida que aumentam as concentrações de HCl, sendo influenciadas pelo efeito da temperatura, obtendo-se valores de condutividade inferiores à medida que a temperatura aumenta.
- ✓ Segundo a base de dados de condutância para o HCl, os valores de condutividade obtidos enquadram-se no comportamento esperado deste, obtendo-se por exemplo, valores de condutividade à temperatura ambiente com concentrações de HCl de 192,0 g/L (16,4 %) e 204,6 g/L (17,5 %) muito semelhantes aos valores indicados no gráfico em anexo (Anexo D.1) para o pico máximo da condutância de HCl de 850,0 mS/cm.

A partir destes dados, procedeu-se à construção de curvas analíticas padrão através de regressões não lineares logarítmicas entre as concentrações de HCl e as respetivas leituras de condutividade (Eq. 10):

$$Y = a\ln(X) - b \quad (10)$$

Onde Y corresponde à condutividade, a e b são coeficientes angulares/lineares relacionados com a inclinação nos eixos das abcissas/ordenadas e X corresponde à concentração.

Optou-se por construir-se duas curvas analíticas padrão em condições próximas das condições reais de operação dos tanques de decapagem, nomeadamente à temperatura de 88°C para os tanques 1 e 2 e a 83°C para o tanque 3, dado que o parâmetro de medição de condutividade varia com o efeito da temperatura (figura 37).

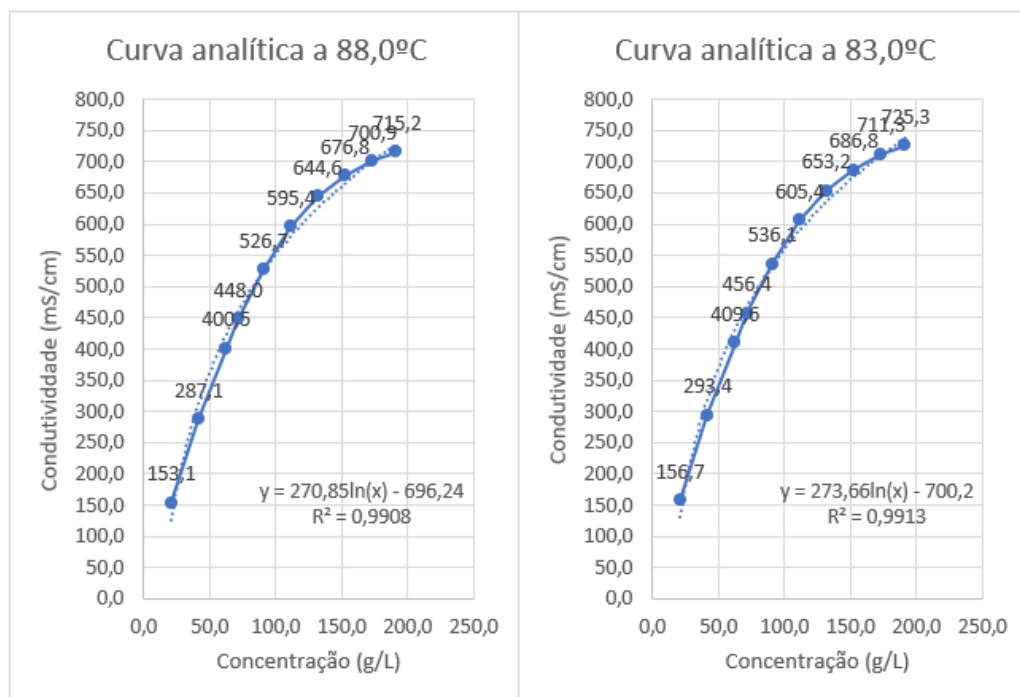


Figura 37 – Cuvas analíticas padrão para o HCl, consoante as temperaturas de trabalho dos tanques de decapagem.

Através das regressões não lineares representadas na figura 37, obteve-se duas equações, que serão utilizadas da seguinte forma para correlacionar a condutividade com as concentrações de HCl dos tanques de decapagem (Eq. 11 e 12):

$$Y (88,0^{\circ}\text{C}) = 270,85 \times \ln(X) - 696,24 \Leftrightarrow \quad (11)$$

$$\Leftrightarrow \ln(X) = \frac{Y + 696,24}{270,85} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow X = e^{\frac{Y + 696,24}{270,85}}$$

$$Y (83,0^{\circ}\text{C}) = 273,66 \times \ln(X) - 700,2 \Leftrightarrow \quad (12)$$

$$\Leftrightarrow \ln(X) = \frac{Y + 700,2}{273,66} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow X = e^{\frac{Y + 700,2}{273,66}}$$

Com base nas equações 11 e 12, é possível determinar as concentrações de HCl (variável X) a partir de leituras de condutividade registadas por sensores de condutividade (variável Y) e vice-versa.

Relativamente ao coeficiente de correlação (R^2) de ambas as equações, obteve-se valores de 0,9908 e de 0,9913, muito próximo de 1,0, significando que estas apresentam uma boa correlação/qualidade de associação entre as duas variáveis (condutividade e concentração de HCl). Para a construção destas curvas analíticas, excluiu-se a solução padrão de 204,6 g/L, porque reduzia consideravelmente o R^2 , prejudicando a correlação entre ambas as variáveis de interesse.

No entanto, visto que os valores de R^2 não foram iguais a 1,0, existem algumas diferenças entre as concentrações de HCl determinadas através de titulação e as concentrações determinadas através da medição da condutividade (Anexo E.2 e E.3).

A variação entre as concentrações determinadas por métodos de controlo diferentes, foi calculada através da Eq. 13, partindo do princípio de que as concentrações determinadas por titulação são as corretas, sendo o método de controlo adotado pela empresa até à data para estas soluções:

$$\text{Variação} = C_E - C_T \quad (13)$$

Onde C_E corresponde à concentração experimental, determinada através de titulação e C_T , corresponde à concentração teórica, determinada através de parâmetros de medição (condutividade).

Apesar das C_E apresentarem uma incerteza de $\pm 1,50$ g/L, devido ao material de laboratório utilizado para as análises volumétricas (bureta graduada ($\pm 0,1$ mL), micropipeta ($\pm 0,05$ mL)) e o próprio erro do analista ($\pm 0,1$ mL) que somados são de $\pm 0,20$ mL, as variações calculadas em ambas as curvas analíticas padrão não foram significativas, tendo sido utilizadas para os ensaios à posteriori com amostras provenientes dos tanques de decapagem.

Recolheu-se três conjuntos de amostras diretamente de cada tanque de decapagem 1, 2 e 3 em dias diferentes para uma maior dispersão das concentrações de trabalho na linha para um maior espectro de análise. Identificou-se o primeiro conjunto de amostras como Amostra 1 recolhida no dia dois de setembro às 14 horas, o segundo conjunto como Amostra 2 recolhida no dia três de setembro às 14 horas e o terceiro conjunto de amostras como Amostra 3 recolhida no dia dezassete de setembro às 17 horas.

Após a determinação das C_E de HCl e Fe (II) e respetivas medições dos parâmetros de condutividade com o equipamento da HACH, tendo em conta as temperaturas de operação de cada tanque, obteve-se os seguintes resultados apresentados na figura 38 e tabela 6.

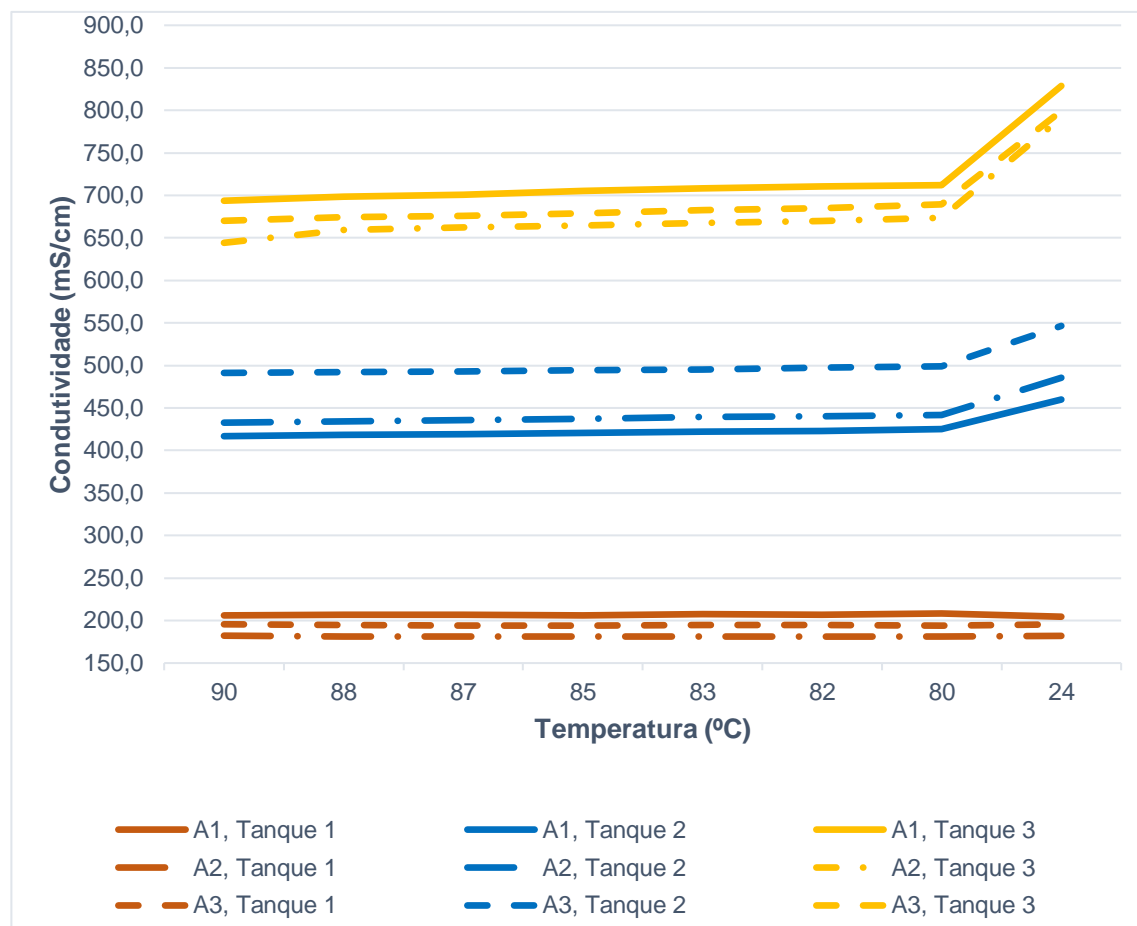


Figura 38 - Registo das leituras de condutividade obtidas para cada conjunto de amostras dos tanques de decapagem, segundo o efeito da temperatura.

Tabela 6 – Tabela com os valores de C_E de HCl e Fe (II) para cada conjunto de amostras dos tanques de decapagem

		C_E de HCl (g/L)	C_E de Fe (II) (g/L)
Amostra 1 (A1)	Tanque 1	37,9	136,0
	Tanque 2	93,0	66,0
	Tanque 3	163,7	3,0
Amostra 2 (A2)	Tanque 1	26,0	129,0
	Tanque 2	112,3	62,0
	Tanque 3	157,0	3,0
Amostra 3 (A3)	Tanque 1	31,2	130,0
	Tanque 2	120,5	50,0
	Tanque 3	153,3	3,0

Analisando-se os resultados das análises volumétricas apresentadas na tabela 6, verifica-se que as concentrações das amostras são semelhantes, apesar de terem sido recolhidas em dias diferentes e que se enquadram nos limites definidos de operação da decapagem.

Analisando-se o gráfico presente na figura 38, constata-se que no geral os valores de condutividade registados pelo equipamento da HACH correspondem ao comportamento esperado tendo em conta as curvas analíticas padrão para o HCl construídas, verificando-se variações na condutividade consoante as diferentes concentrações e diferentes temperaturas.

No entanto, em alguns casos, as leituras de condutividade registadas não estão de acordo com o expectável, por exemplo:

- ✓ Para o tanque 1, os valores de condutividade obtidos para todas as amostras não estão de acordo com as curvas analíticas padrão construídas, ou seja, verifica-se ligeiras diferenças nos valores de condutividade em função das diferentes concentrações de HCl mas não existe qualquer variação da condutividade com o efeito da temperatura, obtendo-se valores de condutividade semelhantes e constantes tanto à temperatura ambiente (24°C) como a temperaturas entre os 90°C – 80°C.
- ✓ Para o tanque 3, os valores de condutividade registados em algumas amostras não estão de acordo com as C_E determinadas de HCl. Observando a tabela 6 e descartando as concentrações de Fe (II), iguais em todas as amostras, para a amostra 3 com uma concentração de 153,3 g/L obteve-se um valor de condutividade superior à condutividade registada para a amostra 2, cuja concentração de HCl é de 157,0 g/L. Os dados recolhidos para estas duas amostragens não são concordantes com as curvas analíticas padrão construídas, significando que pode ter ocorrido algum erro durante as medições de condutividade ou erros nos ensaios volumétricos efetuados.

Porém, os dados recolhidos das medições de condutividade às temperaturas de 88°C e 83°C foram correlacionados com as Eq. 11 e 12 das curvas analíticas, determinando-se as respetivas C_T das amostras de cada tanque de decapagem.

Com o intuito de avaliar-se a fiabilidade e precisão desta metodologia de controlo, em comparação ao método volumétrico, calculou-se as variações das concentrações determinadas entre ambos os métodos de controlo em anexo (Anexo E.4) a partir da Eq. 13, cujos resultados constam nas figuras 39, 40 e 41.

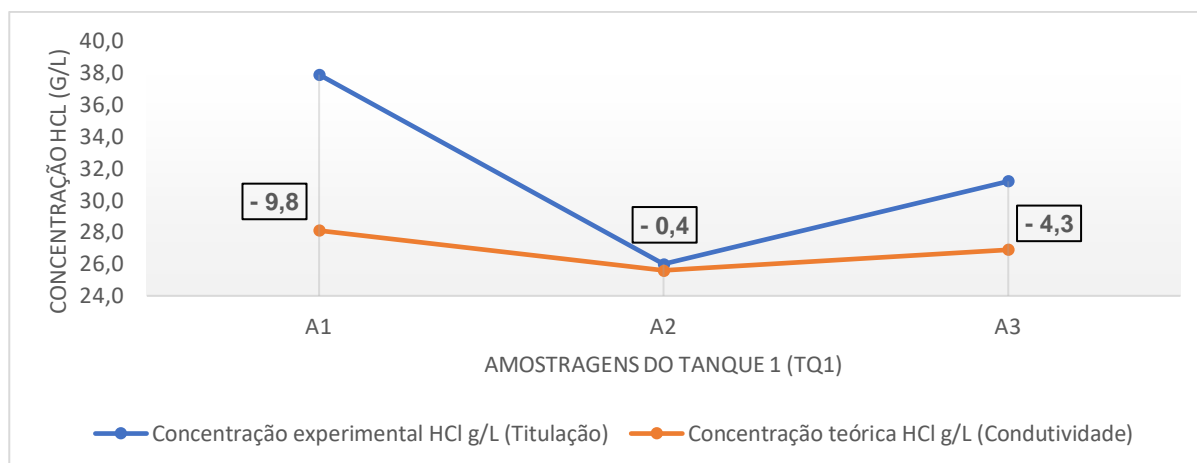


Figura 39 – Variação entre as C_E e as C_T de HCl para as amostragens do tanque de decapagem 1.

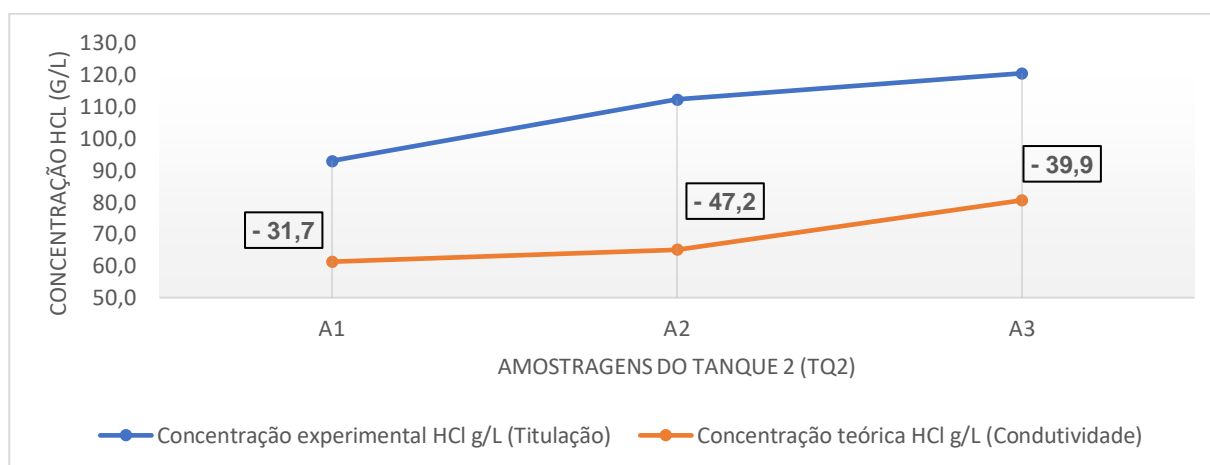


Figura 40 – Variação entre as C_E e as C_T de HCl para as amostragens do tanque de decapagem 2.

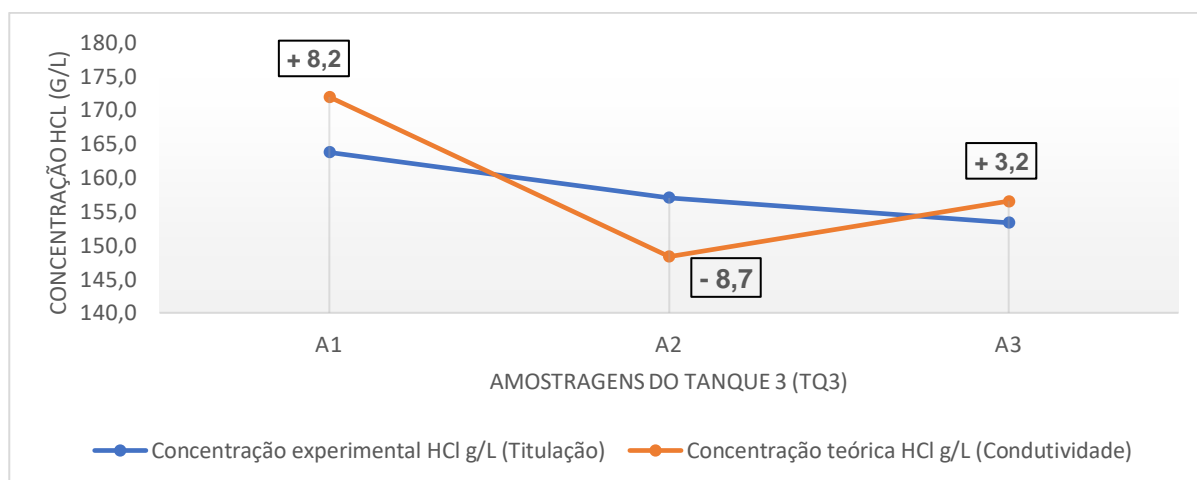


Figura 41 – Variação entre as C_E e as C_T de HCl para as amostragens do tanque de decapagem 3.

6.2 Linha de galvanização

Tendo em conta o procedimento experimental descrito no capítulo 5, semelhante ao realizado para a linha de decapagem, após a preparação de nove soluções padrão de passivante, determinou-se através de análises volumétricas as concentrações e registou-se os valores de condutividade com o equipamento de medição da EMERSON, HACH e WTW à temperatura ambiente, a fim de correlacionar a medição de condutividade com as respetivas concentrações de Cr (III).

Com base nos dados recolhidos destes ensaios, constatou-se que as C_E das soluções padrão foram inferiores às concentrações expectáveis, tendo em conta as diluições efetuadas para a preparação destas (figura 42).

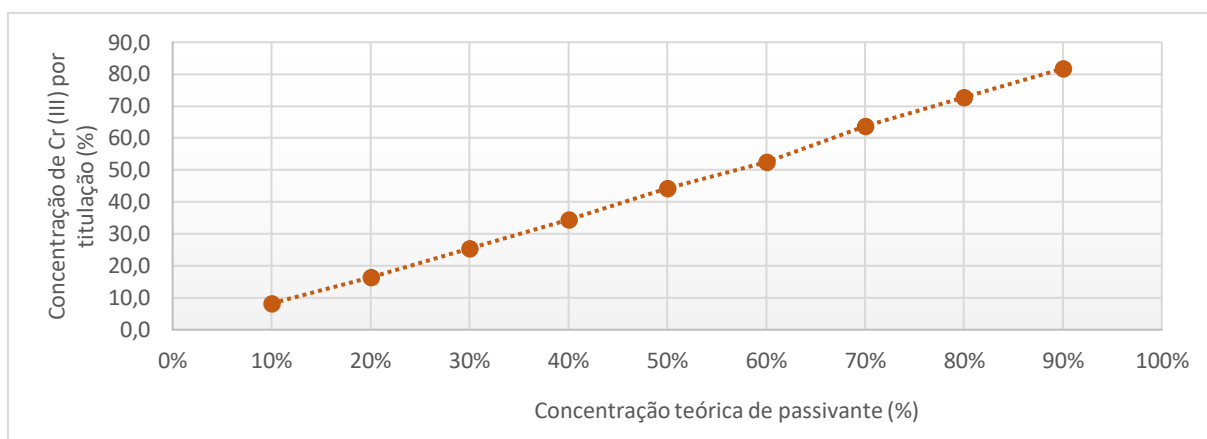


Figura 42 – Relação linear entre as concentrações teóricas vs concentrações experimentais das soluções padrão de Cr (III) a diferentes concentrações.

Porém, os resultados não representam erros de preparação, pelo contrário, indicam que a solução passivante adquirida pela empresa em taras cúbicas não é um produto 100 % puro, sendo uma mistura em grande parte de nitrato de crómio (III), de orto fosfatos de crómio e ácido cítrico.^[23]

Relativamente aos dados recolhidos com os equipamentos de medição de condutividade, estes não foram verificados a partir de uma base de dados de condutância para o Cr (III) visto que o passivante não é um produto 100 % puro. No entanto, analisando os resultados obtidos em anexo (Anexo F.1), presentes na figura 43, rejeitou-se as medições de condutividade com o equipamento da EMERSON, tal como aconteceu para a linha de decapagem, visto que as leituras de condutividade registadas não estão corretas, sendo superiores aos valores reais.

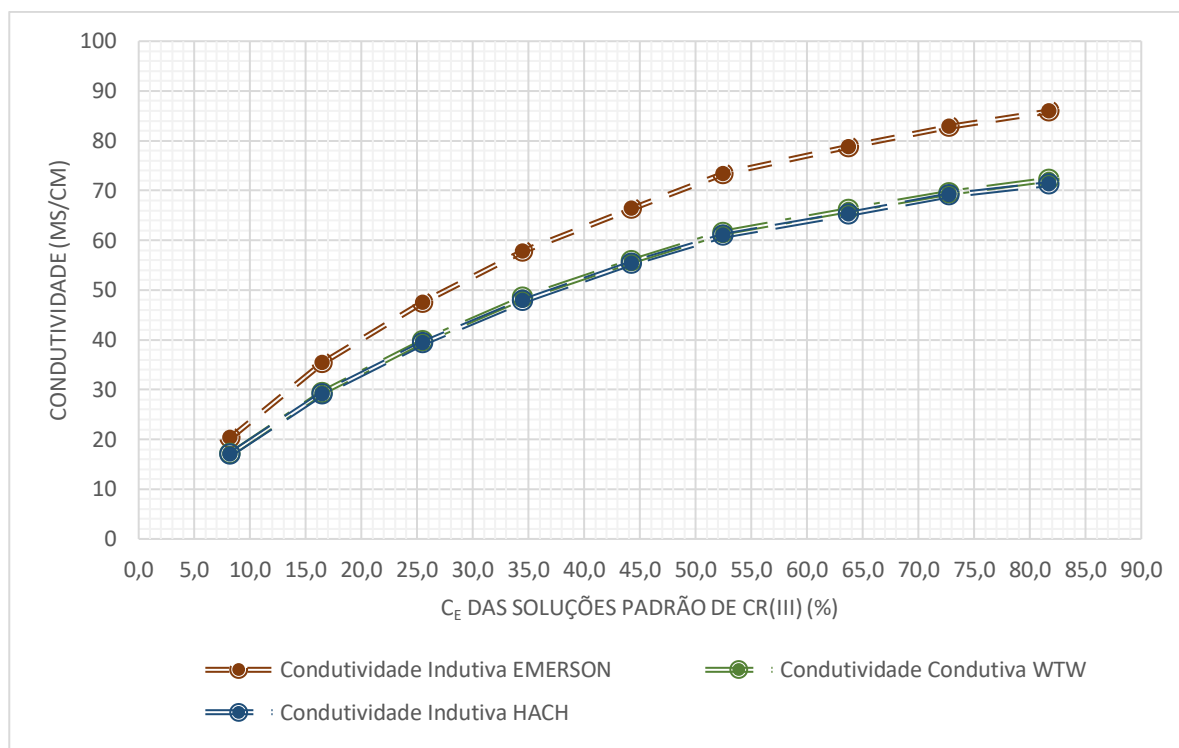


Figura 43 - Registos das leituras de condutividade das soluções padrão de Cr (III) com diferentes equipamentos de medição: sensores da EMERSON, HACH e WTW.

Posto isto, analisando-se os resultados obtidos na figura 43, para além de se verificar uma tendência quase linear entre os valores de condutividade e as concentrações de Cr (III), os registos de condutividade com os equipamentos da HACH (sensor indutivo) e WTW (sensor condutivo) foram muito semelhantes, tendo sido considerados os valores reais de condutividade para as soluções padrão analisadas, apesar de terem características e princípios de medição diferentes.

Contudo, para um maior rigor e veracidade nos registos de condutividade obtidos para as soluções de Cr (III) ao longo do estudo com os métodos condutivimétricos, optou-se pela realização de ensaios com ambos os equipamentos de medição da HACH e WTW.

A partir dos dados recolhidos com estes equipamentos, construiu-se duas curvas analíticas padrão através de regressões não lineares logarítmicas (Eq. 10), de forma a correlacionar as concentrações de Cr (III) com as respetivas leituras de condutividade à temperatura ambiente com cada equipamento de medição, tal como apresentado na figura 44.

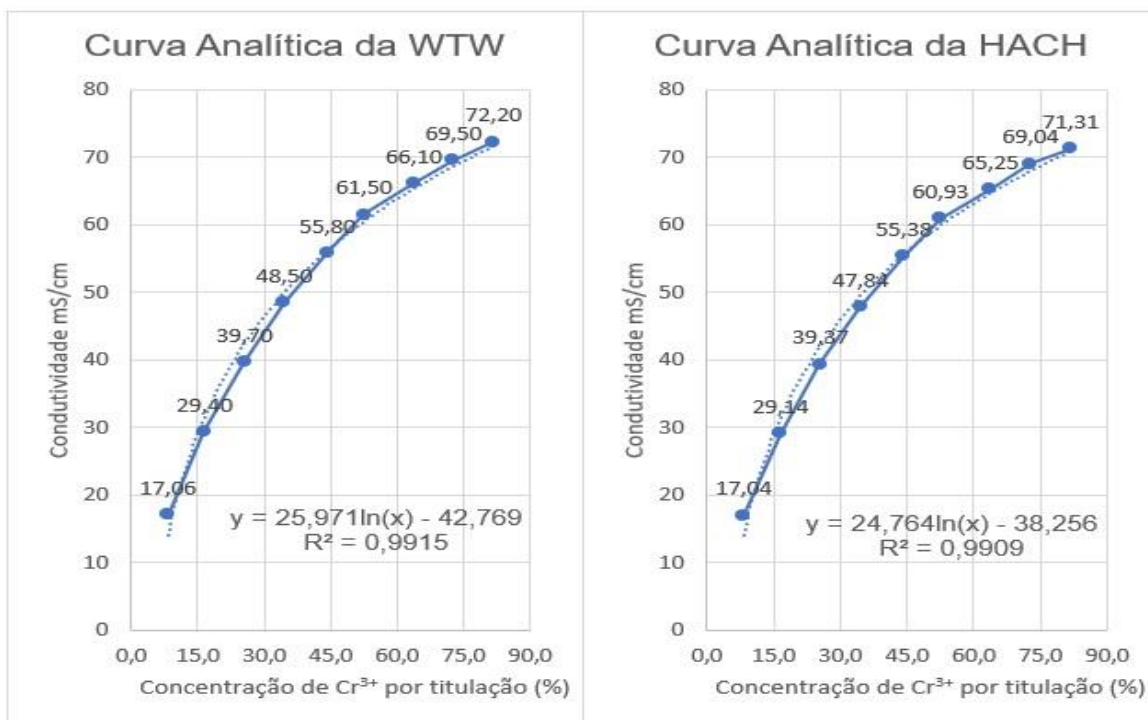


Figura 44 - Curvas analíticas padrão para o Cr (III) à temperatura ambiente a partir da medição da condutividade com os equipamentos da WTW e HACH.

As equações obtidas de ambas as curvas analíticas foram muito semelhantes, sendo utilizadas para determinar-se as concentrações de Cr (III) (variável X) a partir da medição da condutividade (variável Y) e vice-versa da seguinte forma (Eq. 14 e Eq. 15):

$$Y \text{ (WTW)} = 25,971 \times \ln(X) - 42,769 \Leftrightarrow \quad (14)$$

$$\Leftrightarrow \ln(X) = \frac{Y + 42,769}{25,971} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow X = e^{\frac{Y + 42,769}{25,971}}$$

$$Y \text{ (HACH)} = 24,764 \times \ln(X) - 38,256 \Leftrightarrow \quad (15)$$

$$\Leftrightarrow \ln(X) = \frac{Y + 38,256}{24,764} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow X = e^{\frac{Y + 38,256}{24,764}}$$

Relativamente aos R^2 das curvas analíticas, dado que foram de 0,9915 e de 0,9909, muito próximos de 1,0, verifica-se uma boa qualidade de associação/correlação entre as duas variáveis de interesse (condutividade e concentração de Cr (III)). No entanto, visto que o R^2 não foi igual a 1,0, estas algumas diferenças entre as C_E e as C_T obtidas a partir da condutividade, tal como se pode observar pelos cálculos efetuados em anexo (Anexo F.2 e F.3), tendo em conta a Eq. 13 descrita no subcapítulo 6.1.

Apesar das C_E determinadas terem uma incerteza de $\pm 1,50 \%$, devido ao material de laboratório utilizado para os ensaios volumétricos, as variações entre as concentrações determinadas por ambos os métodos de controlo não foram significativas, utilizando-se as curvas analíticas construídas para os ensaios à posteriori com amostras provenientes dos tanques de cromatagem.

Inicialmente, organizou-se juntamente com o laboratório de controlo de qualidade um plano de recolha para a análise de várias amostras do tanque de circulação, uma vez que era o tanque com maior interesse em melhorar o controlo das concentrações de Cr (III) devido aos ajustes diários efetuados na linha. Recolheu-se um total de duzentas e oitenta e duas amostragens, desde o dia dezoito de Junho até ao dia quatorze de Julho, registando-se as C_E de Cr (III) e as respetivas leituras de condutividade apenas com o equipamento de medição da WTW por questões práticas de análise, tal como consta em anexo (Anexo F.4).

Porém, verificou-se que não existe uma relação constante entre ambas as variáveis, tal como se pode observar no tracejado a laranja do gráfico em anexo (Anexo F.4), onde por exemplo uma concentração de Cr (III) de 37,0 % pode estar associada a valores de condutividade na ordem dos 38,0 aos 45,0 mS/cm assim como, um valor de condutividade de 45,0 mS/cm pode representar uma concentração entre 37,0 e 64,0 %. Esta análise verificou-se ao longo do gráfico, para outros valores de concentração e/ou condutividade.

Deste modo, através de senso crítico, considerou-se os dados recolhidos como insuficientes, não sendo possível fazer uma correlação direta entre a medição da condutividade e a respetiva concentração de Cr (III), devido a alguns fatores que não foram contabilizados durante os ensaios:

- ✓ Os ensaios foram realizados por toda a equipa de analistas do laboratório, mais concretamente por 5 analistas, não tendo sido contabilizados os erros operatórios assim como o procedimento de análise adotado por cada analista durante a realização e registo dos valores de concentração e/ou condutividade.
- ✓ Não foram contabilizadas as temperaturas com que foram registadas as leituras de condutividade pelo equipamento de medição da WTW, sendo um fator importante pois influência diretamente os valores de condutividade obtidos.

Tendo em conta estes fatores, foram desenvolvidos novos ensaios apenas por um indivíduo (analista), analisando-se amostras de ambos os tanques de cromatagem e utilizado para um maior espectro de análise, dois equipamentos de medição de condutividade diferentes (HACH e WTW).

Das oitenta e duas amostragens recolhidas dos tanques de cromatagem, entre dezasseis de Setembro e dez de Novembro, analisaram-se vinte e oito amostras do tanque de preparação e cinquenta e quatro amostras do tanque de circulação, obtendo-se destes ensaios os resultados demonstrados na figura 45.

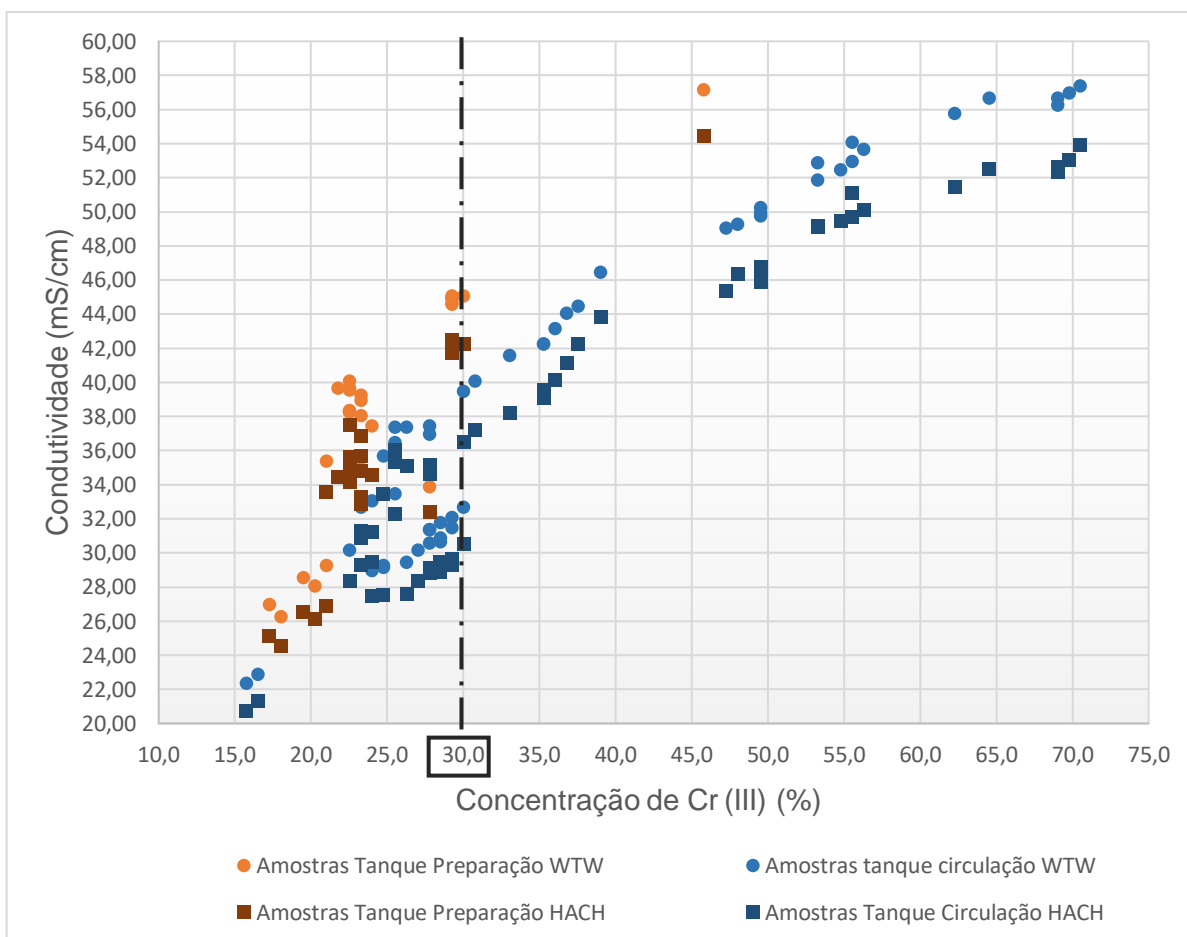


Figura 45 - Correlação entre as diferentes C_E de Cr (III) e as leituras de condutividade registadas em amostras dos tanques de preparação e circulação com os equipamentos da WTW e HACH.

Observando-se os resultados obtidos dos novos ensaios na figura 45, apesar de não haver dados com amostras entre os 40,0 e 45,0 % de concentração, verificou-se uma melhor correlação no geral entre as concentrações de Cr (III) e os valores de condutividade registados com ambos os equipamentos de medição, em comparação aos resultados anteriormente obtidos em anexo (Anexo F.4).

Observou-se também algumas diferenças nos registos de condutividade entre o equipamento da HACH e WTW, de apenas alguns mS/cm para as mesmas amostras, podendo estar relacionadas com fatores como: i) erros de medição dos próprios equipamentos; ii) diferenças nas temperaturas registadas por cada equipamento durante a medição da condutividade, diferindo entre 1,0°C a 2,0°C; iii) sensibilidade ao fator de agitação das amostras, provocando variações nas medições de condutividade.

No entanto, apesar de ter-se obtido uma melhor correlação entre ambas as variáveis, evidencia-se através do tracejado a preto no gráfico da figura 45, que uma concentração de Cr (III) de por exemplo 30,0 % está associada a valores de condutividade entre 30,0 até 45,0 mS/cm e vice-versa, impossibilitando que se faça uma correlação precisa e direta entre ambas as variáveis de interesse.

Embora esta situação englobe dados de ambos os tanques da cromatagem, cujas condições de operação são diferentes, para uma melhor avaliação da fiabilidade e precisão desta metodologia de controlo, procedeu-se segundo as Eq. 14 e 15 à obtenção das respetivas C_T a partir das medições de condutividade efetuadas pelos dois equipamentos, para quinze amostragens de ambos os tanques e ao cálculo das variações (Eq. 13) entre as C_E e as C_T , estando os cálculos em anexo (Anexo F.5 e F.6) e os resultados apresentados nas seguintes figuras (figuras 46, 47, 48 e 49).

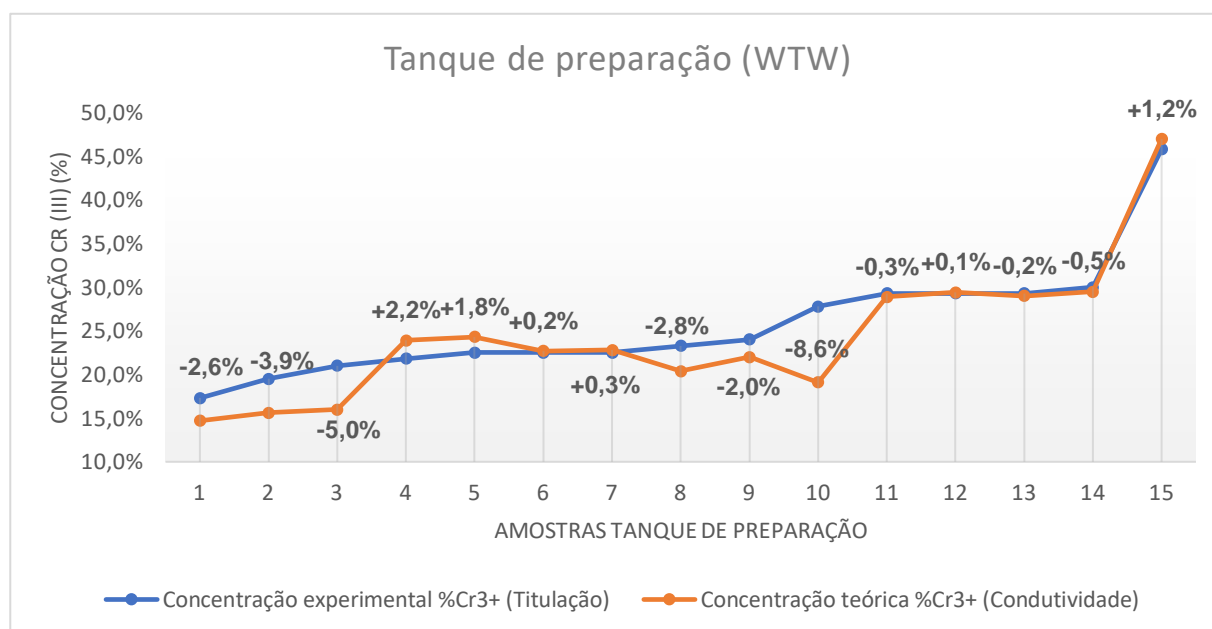


Figura 46 – Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição de condutividade com o equipamento WTW para 15 amostras do tanque de preparação.

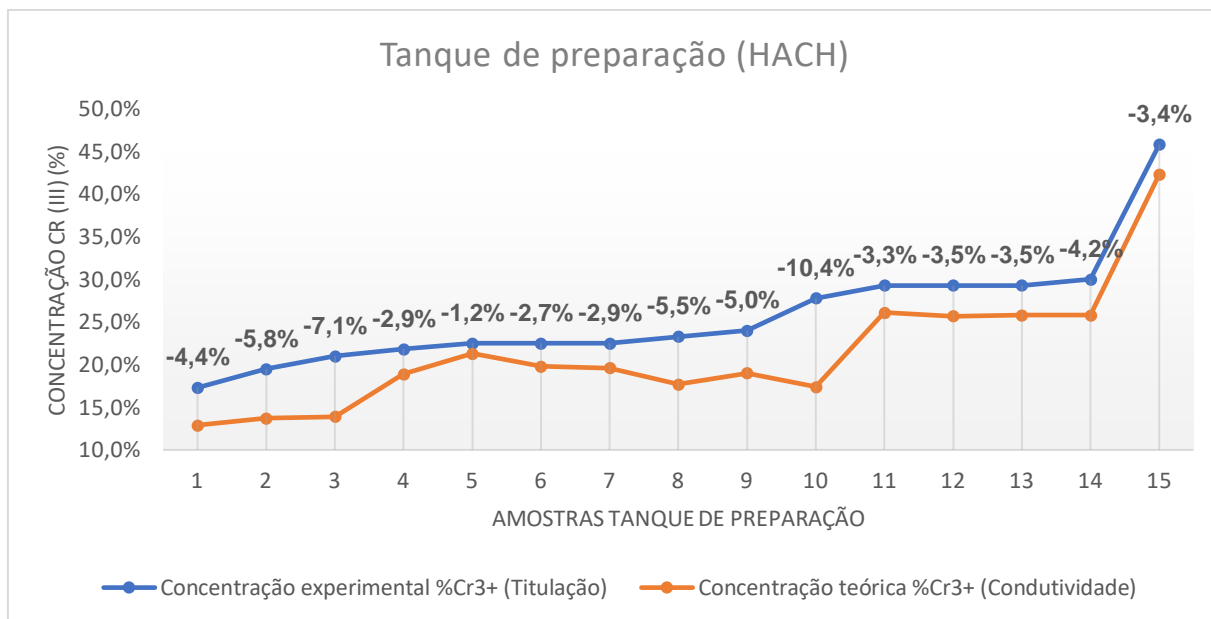


Figura 47 - Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição de condutividade com o equipamento HACH para 15 amostras do tanque de preparação.

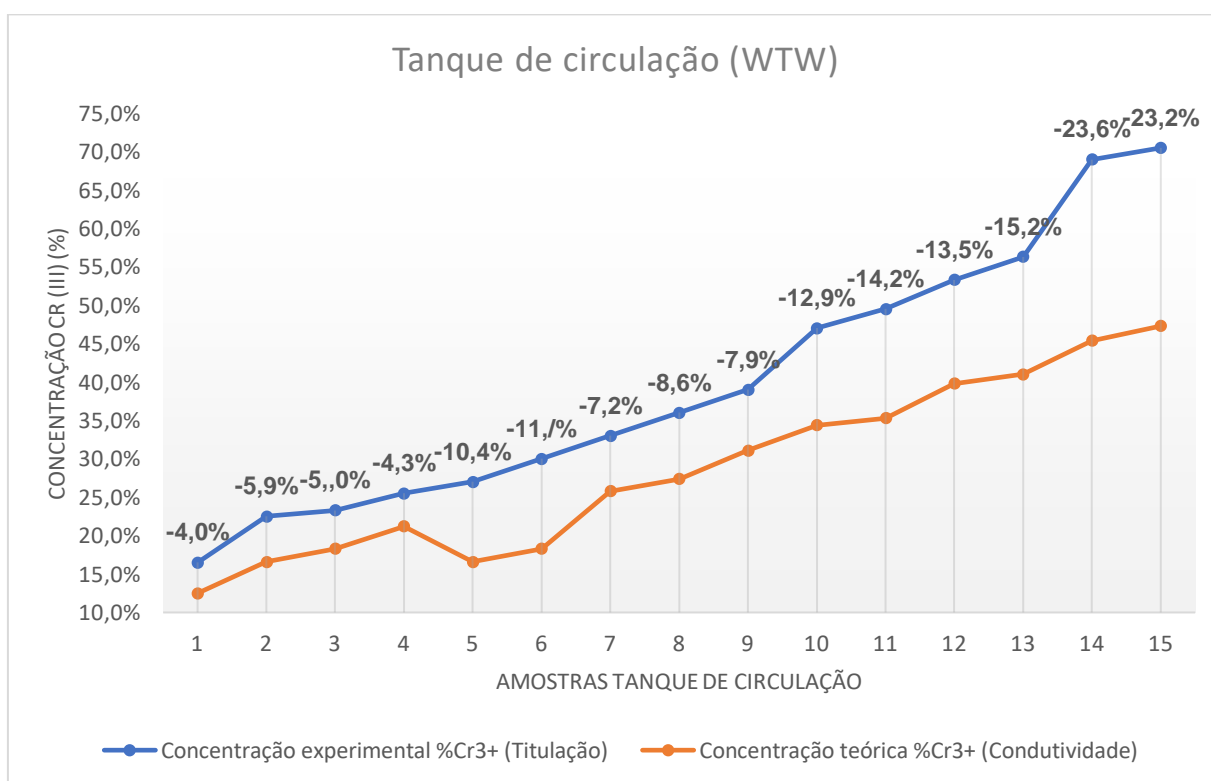


Figura 48 – Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição de condutividade com o equipamento WTW para 15 amostras do tanque de circulação.

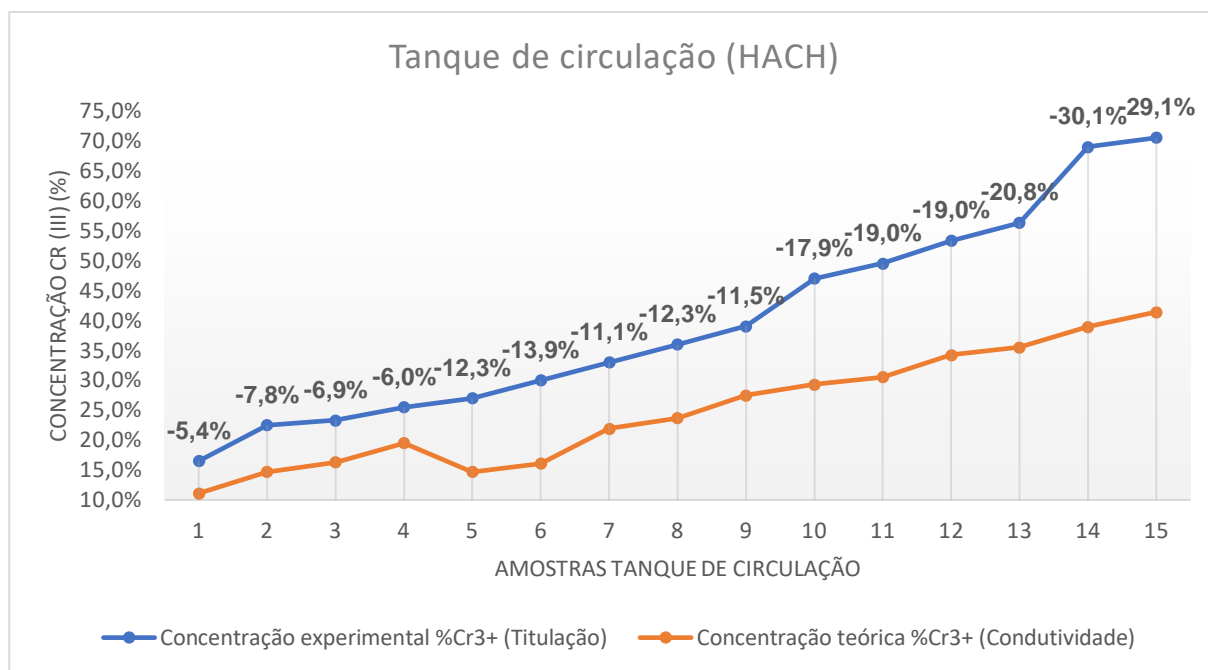


Figura 49 - Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição de condutividade com o equipamento HACH para 15 amostras do tanque de circulação.

Tendo em conta os resultados obtidos com os métodos condutivimétricos, realizou-se alguns ensaios com um espectrofotómetro de absorção UV-Vis com a finalidade de quantificar a composição de algumas amostras dos tanques da cromatagem para a presença de Cr (VI), obtendo-se os resultados demonstrados na figura 50.

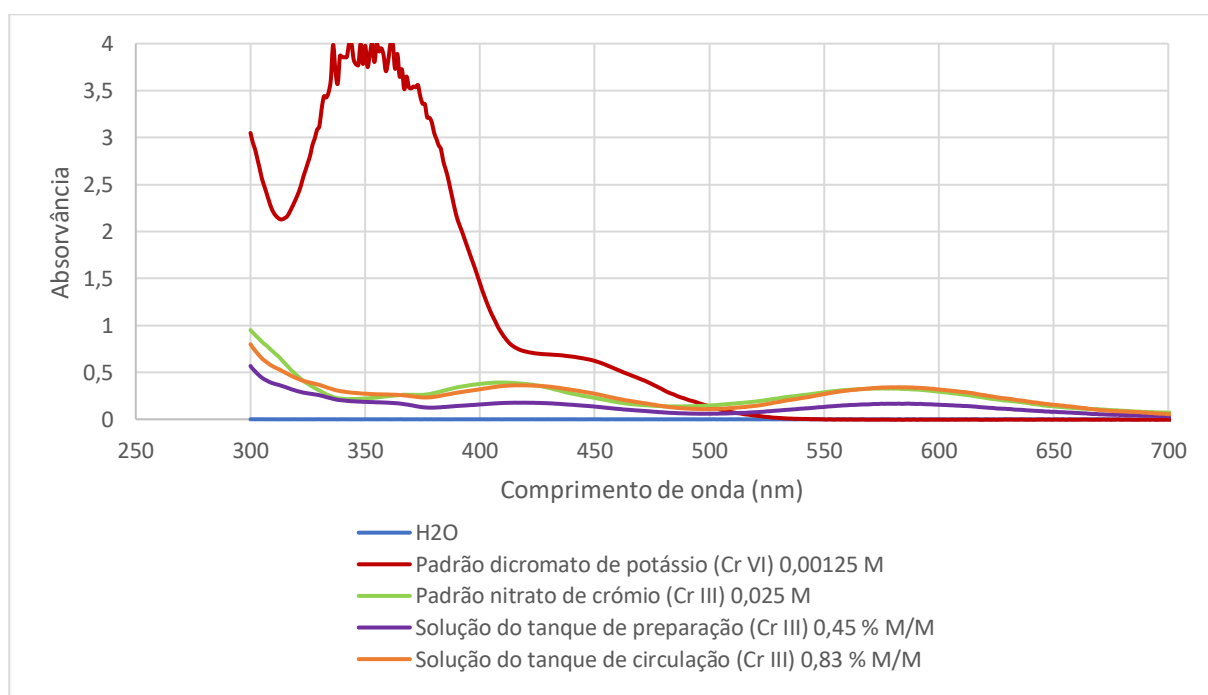


Figura 50 - Resultados dos ensaios realizados através do espectrofotómetro de absorção UV-Vis.

Para uma maior análise da composição das soluções passivantes, realizou-se também ensaios a partir dos métodos densimétricos com o auxílio de uma balança analítica (AG204), para verificar-se a presença de contaminantes de zinco e/ou ferro provenientes do processo de fabrico, tal como descrito no procedimento experimental do capítulo 5.

A realização destes ensaios foi semelhante à realizada para o método condutivimétrico. Construiu-se igualmente uma curva analítica padrão, com base nos dados em anexo (Anexo C.4), que se correlaciona as diferentes C_E de Cr (III) com o parâmetro de medição da densidade, calculado segundo a Eq. 9, obtendo-se os resultados apresentados na figura 51.

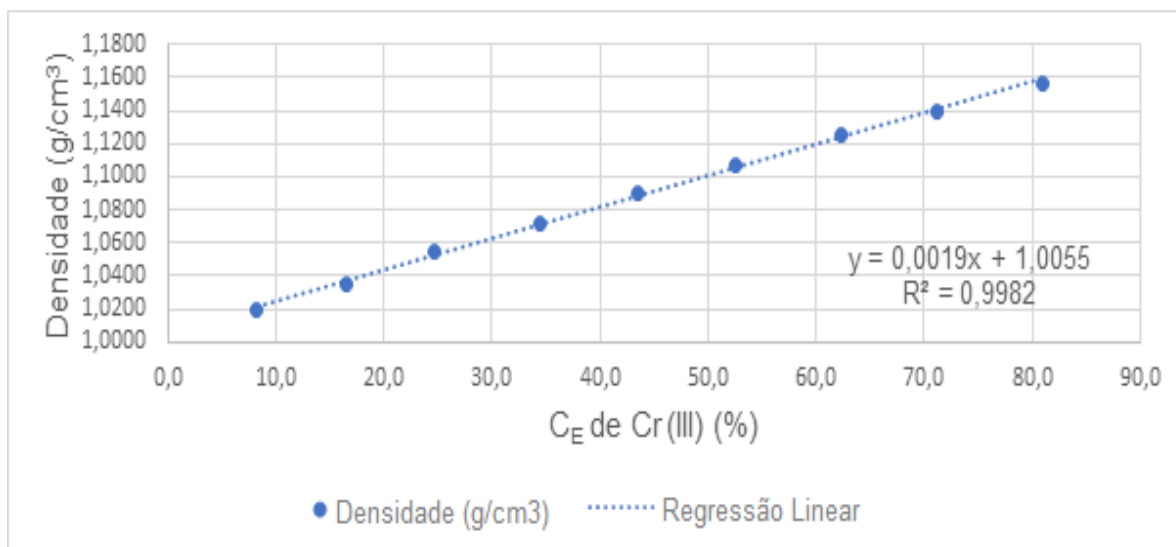


Figura 51 – Curva analítica padrão para o Cr (III) à temperatura ambiente, tendo em conta a medição do parâmetro de densidade.

As C_E foram ligeiramente diferentes em algumas soluções padrão, em comparação às C_E determinadas em ensaios anteriores, devido ao curto período de tempo que estiveram armazenadas, suscetível de ocorrer ligeiras alterações às suas concentrações.

Relativamente aos valores de densidade obtidos na figura 51, comparando com os valores de densidade teóricos, calculados para cada solução padrão tendo em conta a densidade da água e do passivante de Cr (III) em anexo (Anexo C.4), verificou-se que estes eram muito semelhantes, tendo-se utilizado estes dados para a continuação dos ensaios a partir desta metodologia.

A construção da curva analítica padrão foi feita através de uma regressão linear (Eq. 16), semelhante à Eq. 10 cujas variáveis apresentam a mesma designação:

$$Y = aX + b \quad (16)$$

A partir da Eq. 17 presente na figura 51, é possível determinar-se as concentrações de Cr (III) com base na medição da densidade e vice-versa da seguinte forma:

$$Y = 0,0019 X + 1,0055 \Leftrightarrow \quad (17)$$

$$X = \frac{Y - 1,0055}{0,0019}$$

Obteve-se um R^2 de 0,9982, verifica-se que existe uma boa correlação a partir da curva analítica construída entre ambas as variáveis de interesse (concentração e densidade). No entanto, visto que não foi igual a 1,0, existem diferenças entre as C_E e as C_T obtidas a partir da medição da densidade, cujos cálculos em anexo (Anexo F.7) demonstraram que são insignificativas, utilizando-se esta curva analítica para os ensaios seguintes com amostras dos tanques de cromatagem.

Recolheu-se um conjunto de vinte novas amostragens dos tanques de cromatagem, quatro do tanque de preparação e dezasseis do tanque de circulação, entre o dia quatro e dez de Dezembro.

Realizou-se ensaios à temperatura ambiente segundo os métodos de controlo de medição da condutividade e da densidade para um maior espetro de análise através de um sensor de condutividade da WTW e uma balança analítica. Os dados recolhidos foram correlacionados com as respetivas curvas analíticas padrão construídas para cada método, calculando-se as diferenças entre as C_E e as C_T obtidas a partir dos parâmetros de medição, estando os resultados apresentados nas figuras 52 e 53 com base nos cálculos efetuados em anexo (Anexo F.8 e F.9).

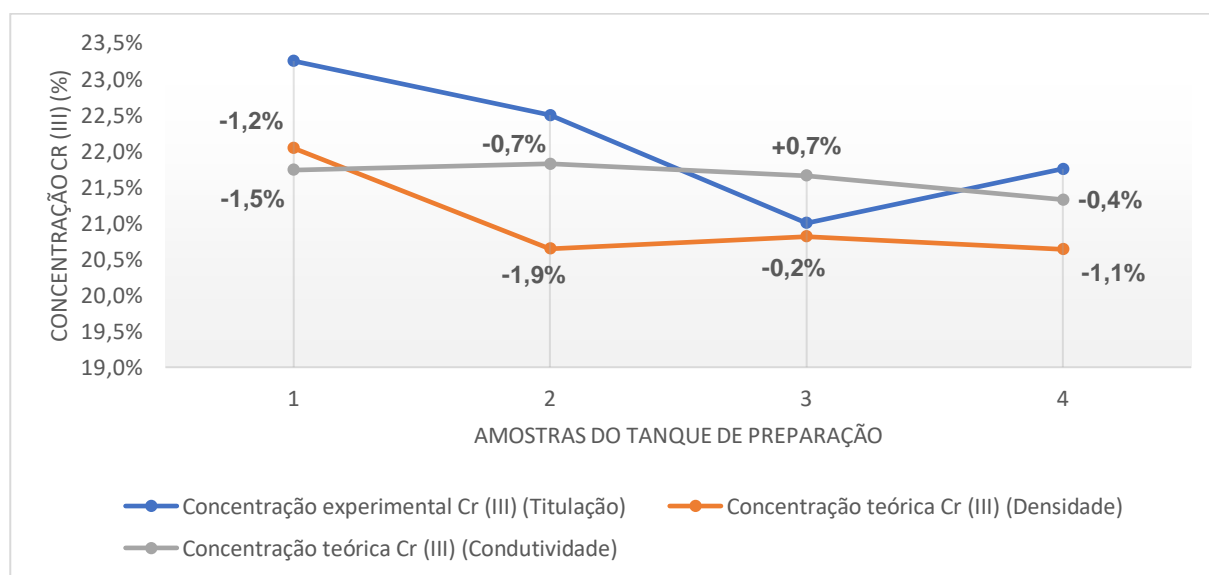


Figura 52 – Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição da densidade e da condutividade para quatro amostras do tanque de preparação.

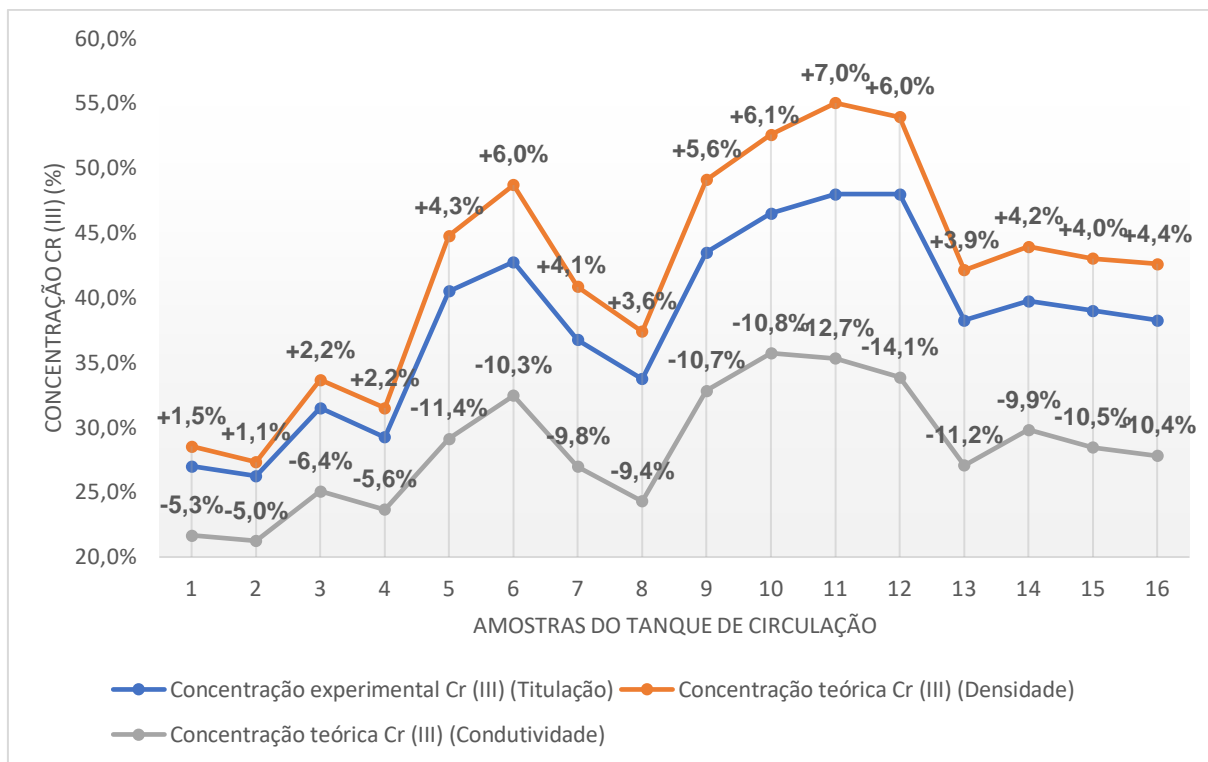


Figura 53 - Variação entre as C_E e as C_T de Cr (III) obtidas através da medição da densidade e da condutividade para dezasseis amostras do tanque de circulação.

7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

7.1 Linha de decapagem

Tendo em conta os resultados experimentais obtidos, apresentados nas figuras 39, 40 e 41, verifica-se que existem variações entre as C_E e as C_T em todas as amostras analisadas dos três tanques de decapagem.

Dado o interesse em melhorar o controlo das concentrações desta matéria subsidiária, foi definido um limite de quantificação (LQ) de $\pm 10,0\text{g/L}$ de variação aceitável entre as concentrações determinadas por ambos os métodos de controlo. Valores superiores/inferiores a este comprometem o correto funcionamento dos tanques de decapagem e do próprio processo da linha de decapagem.

Analisando-se os resultados obtidos para o tanque 1 da figura 39, observa-se que as C_T foram inferiores às C_E para cada uma das amostras, obtendo-se, no entanto, variações dentro dos LQ definidos para a quantificação e controlo das concentrações de HCl.

Contudo, tendo em conta as concentrações de operação do tanque, cujas concentrações de Fe (II) (formadas como subproduto no processo de decapagem) são superiores às concentrações de HCl, não é possível utilizar o parâmetro de condutividade como metodologia fiável para o controlo destas soluções, tal como se pode observar pelos resultados obtidos na figura 38 dos registos de condutividade para as amostras do tanque 1.

A presença de elevadas concentrações de Fe (II) interferem significativamente nas leituras de condutividade registadas pelo equipamento, obtendo-se valores de condutividade inferiores e sem qualquer variação com o efeito da temperatura para as concentrações presentes de HCl que se pretendem quantificar.

Estes resultados devem-se ao fato de as partículas de Fe (II) apresentarem uma condutância elétrica inferior ($129,9 \text{ S cm}^2$ a 25°C) à condutância elétrica do HCl ($426,2 \text{ S cm}^2$ a 25°C), cujo pico máximo de condutância do Fe (II) em comparação ao de HCl é de apenas $96,000 \mu\text{S/cm}$ ($96,0 \text{ mS/cm}$) à concentração em percentagem de $\pm 16 \%$ a 25°C , tendo em conta a base de dados de condutância da EMERSON (Anexo D.1 e D.2).^{[38], [39]}

Posto isto, apesar de ter-se quantificado as concentrações de HCl das amostras dentro dos LQ a partir da condutividade, dada as elevadas concentrações de Fe (II) presentes no tanque 1 não é possível garantir-se que amostras com outros rácios de HCl e Fe (II) não se registre valores de condutividade significativamente inferiores e conduzam a quantificações das concentrações de HCl fora dos LQ pretendidos.

Relativamente aos resultados obtidos para o tanque 2, tendo em conta a figura 40, verifica-se que as C_T foram significativamente inferiores às C_E em todas as amostragens analisadas, sendo que a variação entre as concentrações determinadas por ambos os métodos de controlo ultrapassam o LQ ideal.

Analizando-se as condições de trabalho do tanque e os resultados obtidos, presume-se que os rácios das concentrações de HCl e Fe (II) de operação do tanque interfiram negativamente nas leituras de condutividade obtidas para as amostras analisadas, não sendo possível a partir deste parâmetro de medição ter conhecimento de qual dos dois compostos apresenta maiores concentrações nem quantificar corretamente apenas as concentrações de HCl com precisão.

Para o tanque 3, cujos resultados podem ser consultados na figura 41, deteta-se que as C_T determinadas foram tanto superiores como inferiores às C_E para as amostras analisadas, obtendo-se no geral uma variação entre as concentrações determinadas a partir de ambas as metodologias dentro do LQ pretendido.

Analizando as condições de operação do tanque 3, visto que as concentrações de HCl são praticamente superiores às concentrações de Fe (II) consideradas como vestigiais em comparação às dos tanques 1 e 2, a interferência destas partículas nas leituras de condutividade obtidas foram pouco significativas, quantificando-se com boa precisão as concentrações de HCl nas amostras deste tanque a partir do parâmetro de medição de condutividade.

Por último, com base nos resultados obtidos dos ensaios realizados a partir dos métodos condutivimétricos, conclui-se que apenas se obteve bons resultados com a utilização desta metodologia de controlo para o tanque 3. Para os restantes tanques de decapagem, os resultados não estão de acordo com os LQ pretendidos de HCl dada as concentrações significativas de Fe (II) nas soluções de decapagem, não sendo possível controlar-se as concentrações de HCl desconhecendo-se as concentrações de Fe (II) e vice-versa.

7.2 Linha de galvanização

A partir dos resultados obtidos dos ensaios segundo os métodos condutivimétricos, representados nas figuras 46, 47, 48 e 49, foi possível constatar que existem variações entre as C_E e as C_T em todas as amostras analisadas dos tanques de cromatagem.

Verificou-se também ligeiras diferenças entre as quantificações das concentrações de Cr (III) a partir de medições de condutividade com o equipamento da WTW e da HACH, obtendo-se menores variações entre as concentrações determinadas por ambos os métodos com o equipamento da WTW.

Tendo em conta a faixa de condutividade medida destas soluções, presume-se que o equipamento da WTW tenha uma maior precisão nos registos de condutividade pelo facto de este possuir uma maior sensibilidade de medição em menores faixas de condutividade, sendo constituído por um sensor de condutividade condutiva, recomendado para este tipo de medições ao contrário do equipamento da HACH, composto um sensor de condutividade indutiva, geralmente utilizado para medições de maiores faixas de condutividade.

No entanto, o tipo de layouts dos sensores, o revestimento e os seus constituintes elétricos (elétrodos) também podem ser fatores que influenciam a obtenção de registos de condutividade mais precisos, tendo em conta os equipamentos de medição utilizados e as condições de medição a que foram submetidos.

Dado o interesse em melhorar o controlo das concentrações desta matéria subsidiária, foi igualmente imposto um LQ de $\pm 10,0$ % de variação aceitável entre as concentrações determinadas por ambos os métodos de controlo. Valores superiores/inferiores a este comprometem o correto funcionamento da cromatagem e do próprio processo da linha de galvanização.

Analisando-se os resultados obtidos para o tanque de preparação, representados nas figuras 46 e 47, observa-se que as C_T foram inferiores às C_E em todas as amostras analisadas com ambos os equipamentos de medição, embora as variações de concentração estejam de acordo com o LQ pretendido para quantificação e controlo das concentrações de Cr (III).

Analisando-se os resultados obtidos para o tanque de circulação, tal como consta nas figuras 48 e 49, verifica-se que as C_T foram gradualmente inferiores às C_E para as amostras analisadas com ambos os equipamentos de medição, obtendo-se uma variação na maioria dos casos fora do LQ pretendido para uma metodologia de controlo. Detetou-se também que as variações entre as C_T e as C_E foram na maioria dos casos aumentando ao longo dos registos, obtendo-se maiores variações a partir da 10ª amostra até à 15ª, cujas concentrações de Cr (III) são superiores às restantes amostras.

Analisando as condições de operação do tanque de circulação, presume-se que os resultados obtidos nas figuras 48 e 49 não estejam relacionados com o aumento das concentrações de Cr (III) das amostras analisadas, mas sim com a possibilidade destas amostras estarem contaminadas.

Através de ensaios com um espectrofotômetro de absorção UV-Vis, analisou-se a composição de duas amostras dos tanques da cromatagem para a presença de concentrações residuais de Cr (VI), proveniente de reações de oxidação/redução do Cr (III) que poderiam ocorrer nos tanques durante o processo e que interferissem nas medições efetuadas de condutividade.

Tendo em conta que o Cr (III) é detetado pelo equipamento entre os 450 – 600 nm e o Cr (VI) entre os 300 – 400 nm, observando-se os resultados obtidos na figura 50 e os picos de absorvância das soluções padrão verificou-se que para as amostras ensaiadas não existe presença de contaminação com Cr (VI).

No entanto, visto que no tanque de circulação ocorre recirculação da solução passivante da cromatagem de volta ao tanque de circulação, presume-se que existam contaminações com partículas de zinco e/ou ferro provenientes do próprio revestimento do aço galvanizado ou do próprio desgaste dos equipamentos na linha.

A presença destes contaminantes nas soluções analisadas do tanque de circulação podem interferir nos valores registados de condutividade pelos equipamentos, uma vez que apresentam condutâncias elétricas diferentes às da solução passivante.. Dado que a partir deste parâmetro de medição não é possível distinguir os iões de Cr (III) dos restantes numa solução, as quantificações das concentrações de Cr (III) são prejudicadas, não sendo possível utilizar este método de controlo porque não está de acordo com o LQ pretendido.

Para verificar-se a presença dos contaminantes mencionados nas soluções do tanque de circulação, realizaram-se diversos ensaios em contexto laboratorial através dos métodos densimétricos uma vez que não foi possível realizar ensaios através de um espectrofotômetro de absorção atômico, equipamento adequado para quantificar a presença de metais neste tipo de soluções.

Com base nos resultados obtidos através de métodos densimétricos, apresentados nas figuras 52 e 53, observou-se que existem igualmente variações entre as C_E e as C_T determinadas segundo os parâmetros de medição de densidade e condutividade para todas as amostras analisadas dos tanques de preparação e circulação.

Analisando-se os resultados obtidos para o tanque de preparação, figura 52, verifica-se que para além das C_T determinadas a partir da condutividade e densidade serem muito semelhantes, a variação destas tendo em conta as C_E não são muito diferentes, podendo-se afirmar que ambas as metodologias de controlo podem ser utilizadas para quantificar as concentrações de Cr (III) no tanque de preparação com a precisão pretendida.

Relativamente aos resultados obtidos para o tanque de circulação, figura 52, observa-se uma diferença considerável entre as C_T determinadas a partir do parâmetro de medição de densidade e as C_T determinadas a partir da condutividade, cujas variações destas em relação às C_E determinadas são distintas.

Visto que as C_T através da densidade foram superiores às C_E e as C_T através da condutividade foram inferiores, como expectável pelos resultados anteriores, confirma-se a existência de contaminantes nas soluções do tanque de circulação, como partículas de zinco e/ou ferro em concentrações residuais provenientes do próprio processo que interfiram nas medições efetuadas de densidade e condutividade.

Tendo em conta que a densidade da solução de passivação é de $1,18 \text{ g/cm}^3$ (20°C), a presença de partículas de zinco e/ou ferro com densidades superiores na ordem dos $7,14 \text{ g/cm}^3$ e $7,87 \text{ g/cm}^3$, mesmo em concentrações residuais podem interferir nas medições de densidade, obtendo-se registos de densidade superiores à realidade e consequentemente C_T superiores às C_E .^{[22], [40], [41]}

Em contrapartida, estas partículas apresentam condutâncias elétricas menores (zinco com $56,6 \text{ S cm}^2$ a 25°C e ferro com $53,5 \text{ S cm}^2$ a 25°C), em comparação à condutância para o Cr (III), interferindo da mesma forma com as medições efetuadas a partir do parâmetro de condutividade, obtendo-se consequentemente C_T inferiores às C_E .^[38]

Por último, constatou-se que podem ser utilizados ambos os métodos de controlo segundo a medição de condutividade e densidade para quantificar e controlar as concentrações de Cr (III) para o tanque de preparação, obtendo-se resultados conforme o LQ pretendido. Para o tanque de circulação, apesar da presença de contaminantes residuais interferir nas medições efetuadas por ambos os métodos de controlo, as variações entre as C_E e as C_T determinadas a partir do parâmetro da densidade (figura 53) demonstraram estar dentro dos LQ, podendo-se utilizar este método de controlo para quantificar as concentrações de Cr (III) no tanque de circulação.

8. PESQUISA DESENVOLVIDA

Simultaneamente aos ensaios experimentais que houve a oportunidade de realizar-se segundo os métodos condutivimétricos e/ou densimétricos em contexto laboratorial, procurou-se outras metodologias/tecnologias de controlo para as soluções de decapagem e de passivação.

Através de pesquisas ao nível de artigos científicos e do contato estabelecido com algumas empresas especializadas em instrumentação, analisou-se diversas tecnologias capazes de serem implementadas nas linhas para o controlo das concentrações de HCl e Cr (III) em contínuo.

8.1 Linha de decapagem

8.1.1 Refratómetro da K-Patent Vaisala PR-23 M/W

Sugerido pela empresa LOOP, representante em Portugal da Vaisala para a comercialização deste tipo de equipamentos, os refratómetros são capazes de medir as concentrações de soluções líquidas quimicamente corrosivas com elevada precisão em diversas aplicações industriais, podendo ser instalados na vertical ou horizontal como demonstrado na figura 54.^[32]



Figura 54 – Refratómetro K-patente Vaisala PR-23 M/W.^[32]

Trata-se de um equipamento capaz de correlacionar as concentrações das soluções a partir da medição do parâmetro de densidade através da reflexão da luz (índice de refração da luz), cujo princípio de medição encontra-se descrito no subcapítulo 4.3.

Analisando-se o funcionamento e os dados técnicos em anexo (Anexo H), verificou-se que o equipamento tem capacidade para quantificar as concentrações de HCl ou Fe (II) com precisão, suportando as elevadas temperaturas de operação dos tanques (de -20°C até 130°C). Contudo, tendo em conta as concentrações de operação de alguns tanques, presume-se que este equipamento não seja capaz de quantificar corretamente as concentrações de HCl na presença de concentrações significativas de Fe (II) e vice-versa, uma vez que interferem na coloração das soluções e consequentemente no índice de refração da luz detetado pelo equipamento para a medição da densidade, quantificando concentrações de HCl superiores/inferiores às reais.

8.1.2 Espectrofotómetro de absorção CS132ASC

Sugerido pela empresa Horiba, trata-se de um equipamento projetado para a monitorização simultânea de três componentes numa solução química (p.e. HCl, Fe (II) e água).



Figura 55 - Espectrofotómetro de absorção atómica da Horiba.^[42]

O seu princípio de medição e funcionamento é muito semelhante ao descrito no subcapítulo 4.4, cuja única diferença é a fonte de luz, utiliza uma lâmpada de halogénio para a excitação atómica dos componentes de uma solução química para posterior deteção e quantificação.^[42]

Apesar deste equipamento conseguir quantificar em simultâneo as concentrações de HCl e Fe (II) nas soluções de decapagem, após a análise dos dados técnicos e da proposta de aquisição em anexo (Anexo H), verificou-se que este equipamento para além de apresentar um custo de aquisição elevado, em comparação a outras tecnologias de controlo, o alcance de monitorização de HCl e Fe (II) é inferior às concentrações de trabalho dos tanques (HCl entre 6,0 % até 12,0 % e Fe (II) de 5,0 % até 11,0 %) assim como a temperatura suportada durante a medição não pode ultrapassar os 60°C, inferior às temperaturas dos tanques.^[43]

8.1.3 Sensor de densidade L-Dens 7400 da Anton Paar em conjunto com um sensor de condutividade SE 656

Sugerido pela empresa MTBrandão, este tipo de tecnologia de medição está projetado para aplicações com banhos de decapagem, apresentando capacidade para monitorizar em simultâneo as concentrações de três componentes (p.e. HCl, Fe (II) e água).^[44]

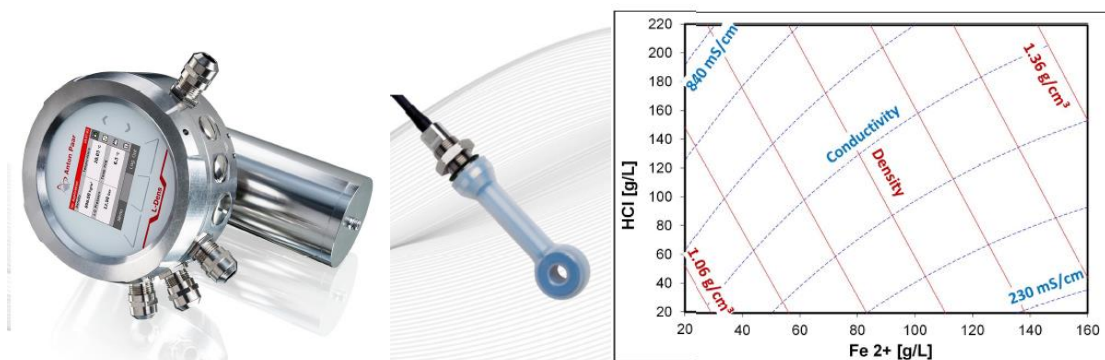


Figura 56 - Sensor de densidade L-Dens 7400 em conjunto com um sensor de condutividade da Anton Paar, segundo o gráfico representado para a relação constante que existe entre a densidade do Fe (II) e a condutividade do HCl nos banhos de decapagem.^[44]

Durante o processo de decapagem, visto que as concentrações de Fe (II) aumentam enquanto que as de HCl diminuem, este equipamento consegue monitorizar as concentrações de ambos em contínuo ao longo do processo de decapagem, através de uma relação constante entre a densidade do Fe (II) e a condutividade do HCl nas soluções de decapagem com o auxílio de um transmissor pico 3000, configurado com as curvas como demonstrado no gráfico da figura 56.

A partir do gráfico com curvas padrão para o HCl e Fe (II), é possível correlacionar as medições de densidade e condutividade para quantificar-se com precisão a concentração de ambos, contribuindo para um maior controlo das condições de operação dos banhos de decapagem.

Analisando os dados técnicos destes equipamentos e respetivo funcionamento, o transmissor pico 3000 através da recessão dos dados provenientes das medições de densidade e condutividade é capaz de quantificar as concentrações de HCl e Fe (II) com precisão ($\pm 0,3\%$), com um range de monitorização ajustável às concentrações trabalho dos tanques, suportando as temperaturas elevadas destes (30°C até 85°C), estando conforme as condições de operação da linha de decapagem.

8.2 Linha de galvanização

8.2.1 Potenciometria com elétrodos seletivos de Cr (III)

O método potenciométrico ou potenciometria baseia-se na medição da diferença de potencial de uma célula eletroquímica na ausência de corrente elétrica, ou seja, a diferença de potencial entre dois elétrodos condutores (de referência e de indicação) imersos numa solução a analisar através da qual não passa corrente (valor da intensidade da corrente é praticamente nula), tal como esquematizado na figura 57.^[45]

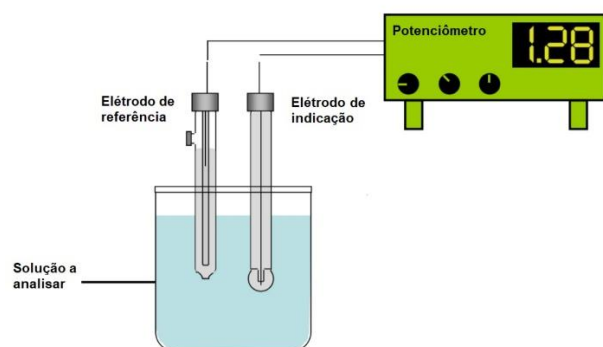


Figura 57 - Esquema de medição através do método potenciométrico.^[46]

A medição da diferença de potencial registada pelo equipamento (potenciômetro) é calculada segundo a Eq. de Nernst (Eq. 18) a partir dos dados fornecidos pelos elétrodos de indicação e de referência, onde o termo E_{ind} contém a informação de interesse para determinar-se a concentração de analito na solução a analisar:^[47]

$$E_{célula} = E_{ind} - E_{ref} \quad (18)$$

O eletrodo de referência (E_{ref}) apresenta um potencial constante, conhecido durante toda a medição e completamente insensível à composição da solução a ser analisada enquanto que o eletrodo de indicação (E_{ind}), sendo um eletrodo seletivo (sensor eletroquímico na qual a atividade de um determinado ião é convertido em um potencial elétrico como sinal mensurável), tem uma sensibilidade ao analito na solução, apresentando um potencial proporcional em função da concentração de analito presente. Podem ser utilizados diferentes tipos de elétrodos seletivos, desde metálicos, redox ou de membrana conforme as condições de medição da solução de interesse.

A partir da pesquisa realizada com base nesta tecnologia, foram analisados alguns casos de estudo provenientes de artigos científicos para a determinação das concentrações de Cr (III) na linha de galvanização, utilizando-se como elétrodos de referência, elétrodos de membrana seletivos para Cr (III).

Os elétrodos de membrana descritos nos artigos analisados são compostos essencialmente por uma membrana sólida à base de uma pasta de carbono preparada a partir de pó de grafite e óleo de parafina, cuja variação entre os diferentes casos de estudo é o tipo de modificação nas mesmas (di (2-hidroxifenilimino) etano (DHPE), 3-metilpirazol-5-ona (MP) ou “chlorinated multiwalled carbon nanotubes”).^{[48], [49]}

Trata-se de um método simples e económico, cuja preparação dos próprios elétrodos de membrana podem ser feitos no laboratório da empresa, sendo muito seletivos para Cr (III) na presença de outras impurezas (p.e partículas de zinco e/ou ferro), preciso e de rápida medição (± 10 -20 segundos), demonstrando a partir dos ensaios descritos boa durabilidade (± 2 meses) sem perdas de resposta na variação do potencial elétrico medido.

No entanto, a capacidade de medição das concentrações de Cr (III) registadas pelos equipamentos descritos nos artigos identificados em parágrafos anteriores, foram inferiores às concentrações de trabalho da cromatagem, não sendo recomendado a utilização desta metodologia na linha dado o risco da membrana do eletrodo saturar na presença de grandes volumes de solução concentrada em Cr (III), impossibilitando a medição do potencial elétrico desta e posterior quantificação das suas concentrações.

8.2.2 Refratómetro da K-Patent Vaisala PR-23 M/W

Sugerido pela empresa LOOP, representante em Portugal, este equipamento anteriormente recomendado e analisado para a linha de decapagem, também foi sugerido segundo os dados técnicos para medir e quantificar as concentrações de Cr (III) nos tanques da cromatagem.

Porém, tendo em conta o parecer negativo recebido de outras empresas que comercializam equipamentos com tecnologias semelhantes, constatou-se que este equipamento não é o mais indicado para as condições de operação da cromatagem. Presume-se que a coloração verde escuro opaco das soluções de passivação concentradas dos tanques interferiam no índice de refração detetado por este equipamento, não conseguindo quantificar com precisão concentrações elevadas de Cr (III).

8.2.3 Espectrofotômetro de fluorescência raio X da Rigaku Nex-OL

Sugerido pela empresa MTBrandão, este equipamento proporciona um controlo de processo em tempo real através de análises elementares, capaz de medir as concentrações de diversos elementos, incluindo o Cr (III), quantificando-as tanto em soluções químicas aquosas como em revestimentos de matérias sólidos.^[50]

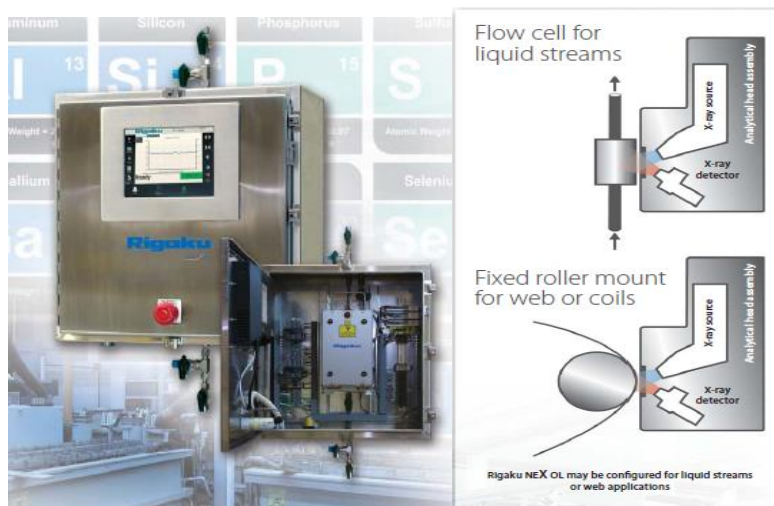


Figura 58 - Espectrofotômetro de raio x da Rigaku Nex-OL.^[50]

Trata-se de uma técnica não destrutiva, cujo princípio de medição, ao contrário do que está descrito no capítulo 4.4, baseia-se na medição da emissão de radiação eletromagnética na região do raio x do espectro eletromagnético. A emissão de absorvância através de radiação raio X provoca uma ionização das camadas mais internas dos átomos, causando uma desexcitação atômica com a emissão de fótons e uma diminuição de energia até ao estado fundamental. O preenchimento das valências internas por elétrons da periferia da nuvem eletrónica, induzem a emissão de energia na região do raio x, detetável pelo equipamento para quantificação dos elementos constituintes de uma amostra.^[45]

Apesar deste equipamento apresentar uma capacidade de medição das concentrações de Cr (III) nos tanques da cromatagem com grande precisão, medindo inclusive as quantidades de contaminantes presentes no tanque de circulação, os custos de aquisição associados não justificam o propósito de aplicação, existindo outras tecnologias com custos inferiores capazes de controlar e quantificar as concentrações nos tanques com uma precisão satisfatória, tornando-se um investimento mais rentável.

Porém, tendo em conta a sua versatilidade de medição, este equipamento poderia ser utilizado para o controlo à saída da cromatagem das concentrações de Cr (III) aplicadas no revestimento do material processado na linha, beneficiando num melhor controlo e estabilidade do processo e das condições de operação dos tanques da cromatagem.

9. PROPOSTAS DE MELHORIA

Com base em toda a informação recolhida proveniente dos ensaios experimentais realizados e da pesquisa desenvolvida, foi possível encontrar algumas tecnologias que proporcionassem uma melhor monitorização e controlo das concentrações de HCl e Cr (III), tendo em atenção as condições de operação dos tanques de decapagem e da cromatagem.

9.1 Proposta de melhoria para os tanques da linha de decapagem

Para o tanque 3, propõem-se a utilização de um sensor de condutividade para a monitorização e controlo em contínuo das concentrações de HCl, visto que as concentrações de Fe (II) são apenas residuais, não influenciam significativamente a medição do parâmetro de condutividade e posterior quantificação. No entanto, a utilização eficiente deste equipamento fica pendente de um controlo diário das concentrações de Fe (II), não devendo ultrapassar as 10 g/L pois, concentrações superiores presume-se que a precisão com que se quantifica as concentrações de HCl seja significativamente afetada.

De entre alguns sensores de condutividade que se pesquisaram e houve a oportunidade de testar no próprio laboratório de controlo de qualidade, sugere-se a aquisição do equipamento da marca HACH (transmissor SC200 e sonda de condutividade indutiva da série 3700), apresentando um custo de aquisição relativamente baixo em comparação a outras tecnologias.^{[51], [52], [53]} Este equipamento é composto por um sensor de condutividade capaz de suportar o alcance de medição do HCl, apresentando uma certa resistência e sensibilidade às temperaturas de trabalho do tanque bem como, um transmissor capaz de armazenar todas as leituras de condutividade registadas, sendo uma característica benéfica para o controlo do processo e do próprio funcionamento deste equipamento no tanque.

Para os tanques 2 e 1, analisando-se as condições de operação destes e as concentrações significativas de Fe (II), apenas foi possível propor a utilização da tecnologia da Anton Paar, composta por sensor de densidade em conjunto com um sensor de condutividade para monitorização e controlo de ambas as concentrações de HCl e Fe (II), que variam ao longo do processo de decapagem nestes tanques.

Neste âmbito, sugere-se a aquisição dos equipamentos da Anton Paar por parte da empresa MTBrandão (sensor de densidade L-Dens 7400 e sensor de condutividade SE 656), cujo custo de aquisição é significativo, mas o potencial de monitorização e controlo é elevado, tratando-se de equipamentos comercializados principalmente para este tipo de aplicações.^{[54], [55], [56], [57]}

Segundo o fabricante (Anton Paar), este tipo de tecnologia não é patenteado, englobando vários sensores, transmissores, acessórios e adaptadores essenciais para a sua configuração que poderão ser adquiridos de outras marcas, talvez com menores custos consoante um estudo de mercado mais aprofundado. No entanto, recomenda-se adquirir todos os equipamentos do mesmo fabricante, uma vez que este tipo de tecnologia seria calibrado conforme as condições de operação dos próprios tanques de decapagem, estaria em vigor a garantia de 3 anos por parte da empresa em caso de defeito ou avaria assim como poder-se-ia contar com a assistência técnica destes para verificação/manutenção dos equipamentos se necessário.

Relativamente à implementação dos equipamentos nos tanques, seria feita pela própria equipa de engenharia e manutenção da empresa, convenientemente numa tubagem exterior que estabeleça uma ligação direta entre os tanques de processo e os tanques de recirculação de acordo com as dimensões destes equipamentos (Anexo H), tal como apresentado na figura 59.

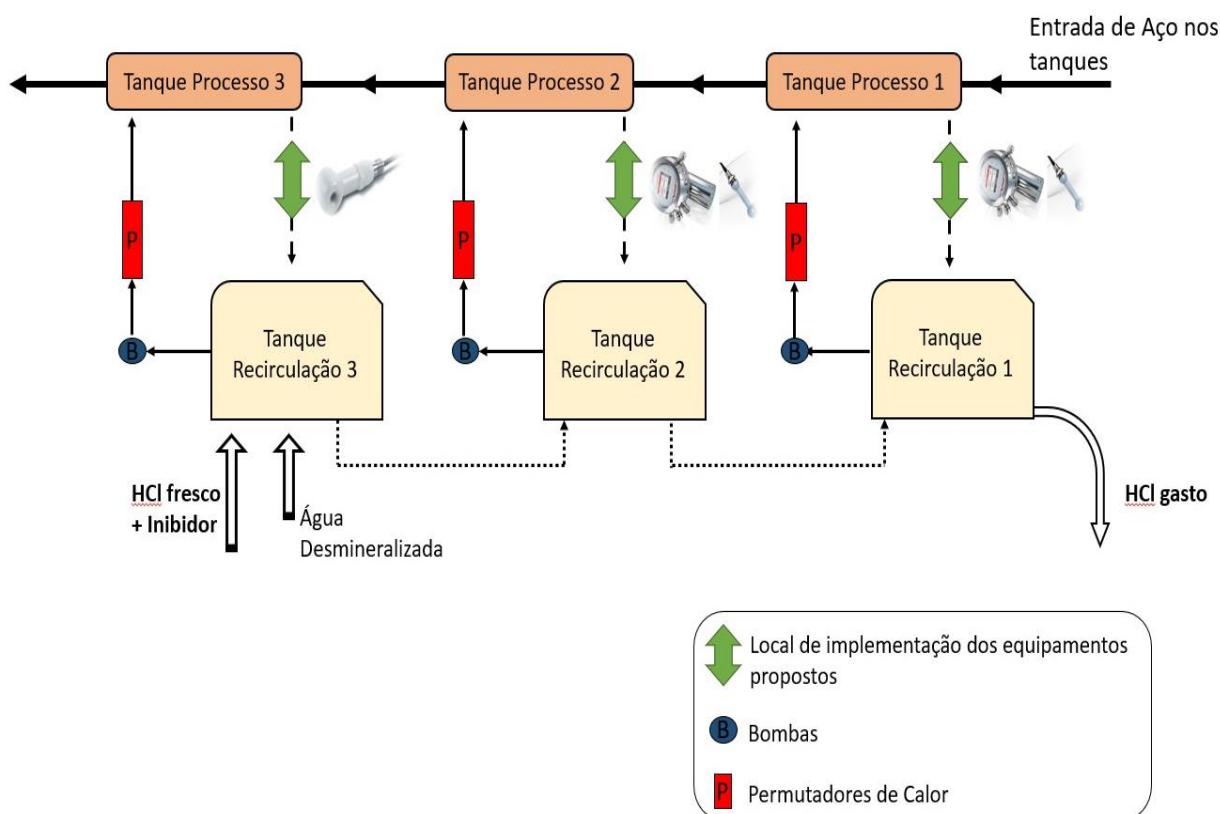


Figura 59 – Esquema de demonstração dos locais de implementação dos equipamentos propostos de melhoria das condições de operação dos tanques da linha de decapagem.

O revestimento dos equipamentos e tubagens anexas, teria de ser composto por um material resistente e anticorrosivo tal como o polipropileno (PP) ou o polietileno de alta densidade (PEAD), com capacidade para suportar as elevadas concentrações de HCl e as elevadas temperaturas de operação dos tanques de decapagem.

Apesar das propostas apresentadas visarem a substituição das análises volumétricas em laboratório, método de controlo adotado pela empresa, sugere-se que nos primeiros meses, para um melhor controlo do funcionamento destes equipamentos, que se mantenha uma recolha diária no início de cada turno de trabalho, num período de 8 em 8 horas, de um conjunto de amostras dos tanques de decapagem para serem analisados em laboratório através de titulação a fim de comparar as concentrações determinadas por esta metodologia e as concentrações que são determinadas a partir dos equipamentos de medição na linha.

9.2 Proposta de melhoria para a cromatagem da linha de galvanização

Segundo as condições da cromatagem, apresentou-se dois tipos de propostas de melhoria, mantendo-se ou alterando-se o próprio processo de operação.

De forma a manter-se o processo de operação, para o tanque de preparação sugere-se a utilização de um sensor de condutividade ou de um sensor de densidade para o controlo em contínuo das concentrações de Cr (III), tendo em conta os resultados experimentais obtidos com estes equipamentos. Contudo, entre ambas as metodologias, propõem-se a utilização de um sensor de condutividade dado que os custos de aquisição são significativamente inferiores, comparando com os custos de um sensor de densidade.

Para o tanque de circulação, dada a presença de contaminantes em concentrações residuais do próprio processo de produção, propõem-se a utilização de um sensor de densidade para o controlo em contínuo das concentrações de Cr (III). Apesar dos contaminantes influenciarem a medição do parâmetro de densidade (ou condutividade), os resultados experimentais obtidos demonstraram que as concentrações quantificadas a partir deste parâmetro estão de acordo com o LQ pretendido, em comparação às concentrações determinadas através de análises volumétricas.

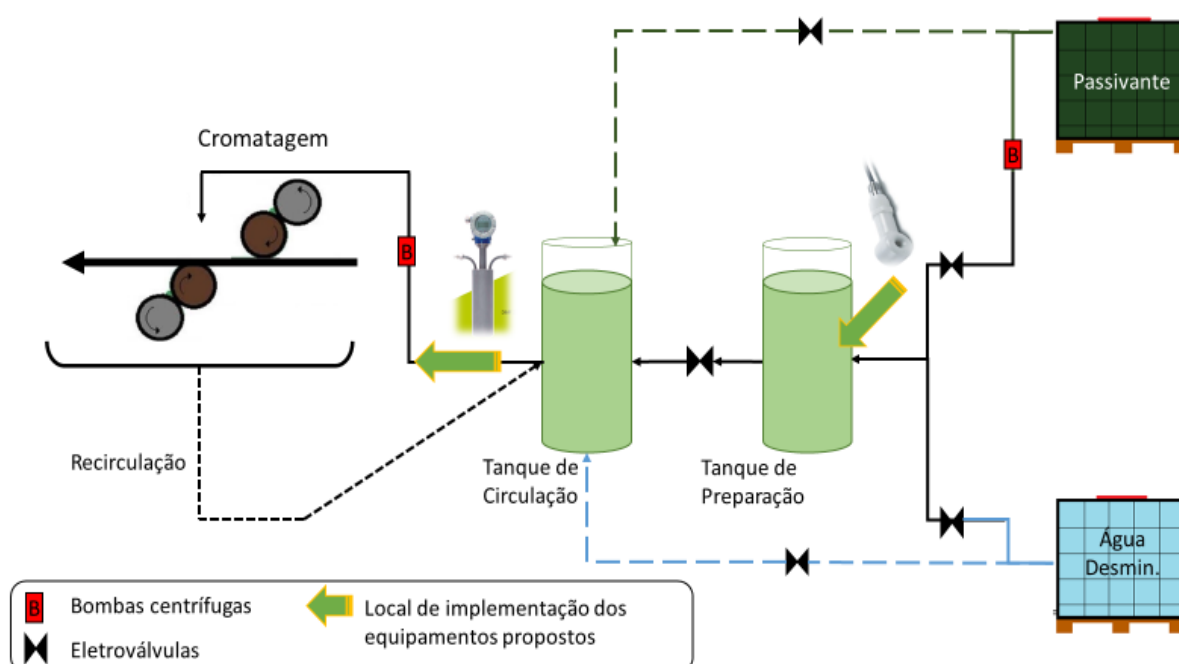


Figura 60 - Esquema de demonstração dos locais de implementação dos equipamentos propostos de melhoria das condições de operação da cromatagem sem alteração do processo.

Considerando a hipótese de uma alteração do processo de operação, se o tanque de preparação fosse utilizado para a preparação exata de uma solução passivante com as concentrações de Cr (III) pretendidas para abastecer diretamente o tanque de circulação e à posterior a zona da cromatagem, através da observação da figura 60 propõem-se a implementação de apenas um equipamento de medição.

Utilizando-se, por exemplo, um sensor de condutividade no tanque de preparação, promove-se um controlo das concentrações de passivante por conseguinte no tanque de circulação, evitando-se interferências dos contaminantes provenientes da recirculação do processo, na medição de condutividade e quantificação das concentrações de Cr (III).

Posto isto, sugere-se que: i) O tanque de preparação opere com uma quantidade de passivante de aproximadamente 100 L, de forma a permitir margem para ajustes das concentrações de Cr (III) conforme as necessidades de abastecimento do tanque de circulação; ii) O tanque de circulação seja abastecido com passivante em quantidades controladas de acordo com as espessuras do material programado a passar na linha, ou seja, a quantidade de passivante abastecida seja aproximadamente a quantidade necessária para revestir-se a chapa de aço na cromatagem, visto que este tanque apresenta metade da capacidade do tanque de preparação (200 L), tendo menor margem para ajustes inesperados das concentrações de Cr (III).

Em comparação à proposta anterior, esta apresenta vantagens ao nível económico, visto que os custos de aquisição necessários seriam inferiores, sendo necessário apenas adquirir um sensor de condutividade.

Para ambas as propostas mencionadas, recomenda-se também um equipamento auxiliar que possibilite um maior controlo das quantidades de água e/ou passivante adicionadas aos tanques durante os ajustes das concentrações ao longo do processo, nomeadamente a implementação de sensores de nível por ultrassons.



Figura 61 - Sensor de nível de ultrassons prosonic FDU91 e respetivo transmissor prosonic FMU90 da Endress & Hauser.^{[58], [59]}

Este equipamento oferece uma medição contínua, sem contacto com a solução passivante e sem interferência das propriedades do meio (p.e variações de corrente elétrica, densidade, humidade, etc.), não requerendo qualquer manutenção possuindo inclusive, um mecanismo de autolimpeza devido a um diafragma vibratório do sensor.^[60]

O seu princípio de medição consiste na emissão de pulsos ultrassônicos pelo sensor, dos quais a superfície do meio reflete esse mesmo sinal, para o qual o sensor volta a detetar. Sendo o tempo de duração do sinal refletido diretamente proporcional à distância percorrida pelo mesmo sinal, conhecendo-se a geometria do tanque, pode calcular-se o nível da capacidade do mesmo.

Para além disso, trata-se de um equipamento compacto e economicamente rentável face ao custo/benefício, proporcionando aos operados na própria cabine da linha um conhecimento contínuo das capacidades operacionais dos tanques e de forma exata das quantidades de água e/ou passivante adicionadas durante os ajustes das concentrações de Cr (III), determinadas em tempo real através da medição de densidade e/ou condutividade.

No entanto, para um controlo mais rigoroso do processo da cromatagem, constatou-se que um espectrofotómetro de fluorescência raio x seria um equipamento vantajoso a implementar na linha.

Este equipamento permitiria ao longo do processo na própria cabine da linha que os operadores tivessem conhecimento em tempo real do revestimento de Cr (III) aplicado no material à saída da cromatagem, informação crucial para regular a pressão dos rolos da cromatagem para uma melhor distribuição e aplicação de Cr (III) na superfície do material assim como melhorar as concentrações de operação do tanque de circulação, otimizando desta forma a utilização ao longo do processo de passivante das taras cúbicas.

Posto isto, da pesquisa realizada e das empresas contactadas, sugere-se a aquisição de um equipamento de medição de condutividade da marca HACH (transmissor SC200 e sensor de condutividade indutiva da série 3700), do qual houve a oportunidade de testar no próprio laboratório de controlo de qualidade.

Visto que não houve oportunidade de testar outros equipamentos, mais propriamente com base na condutividade condutiva, aconselha-se o contacto com outras empresas que comercializem este tipo de equipamentos para testar o seu funcionamento pois poderá existir sensores de condutividade com uma maior precisão, tal como demonstrado entre o equipamento da WTW e da HACH em ensaios experimentais.

Relativamente aos sensores de densidade para o tanque de circulação, dado que não houve oportunidade de testar nenhum equipamento deste género, propõem-se a aquisição de um sensor de densidade da marca Bopp & Reuther Messtechnik da serie DIMF sugerido pela empresa Plexus no qual, segundo os dados técnicos, demonstra uma capacidade de medição e precisão adequadas às condições de operação do tanque.^{[61], [62]} Existindo diversos tipos de equipamento deste género comercializados por outras empresas e com outros custos associados, recomenda-se um estudo de mercado mais aprofundado dos preços de aquisição destes.

Recomenda-se a aquisição destes equipamentos previamente calibrados pelos fornecedores tendo em conta as condições de operação, uma vez que em contexto laboratorial, não foi possível efetuar medições padrão de condutividade/densidade às temperaturas de trabalho da linha (entre 21°C e 29°C).

Quanto aos sensores de nível de ultrassons, sugere-se a aquisição destes da marca Endress & Hauser (transmissor prosonic FMU90 e sensores prosonic FDU91, com uma capacidade de medição máxima de 5 metros), apresentando uma correta capacidade de medição de acordo com a altura e capacidade dos tanques.^{[58], [59]}

Em relação ao espectrofotómetro de fluorescência raio x, sugere-se a aquisição deste equipamento da marca Rigaku Nex-OL, estando apto para medir o revestimento de Cr (III) na superfície do material conforme os dados técnicos (Anexo H).

No âmbito da implementação destes equipamentos na cromatagem, os mesmos poderão ser feitos pela própria equipa de engenharia e manutenção da empresa, no qual uma sonda de condutividade seria instalada a partir da criação de um suporte dentro do próprio tanque, o sensor de densidade instalado na tubagem de saída do tanque para a cromatagem, os sensores de nível instalados no topo dos tanques e o espectrofotómetro a seguir à zona da cromatagem, conforme a dimensão dos equipamentos (Anexo H) tal como consta na figura 62.

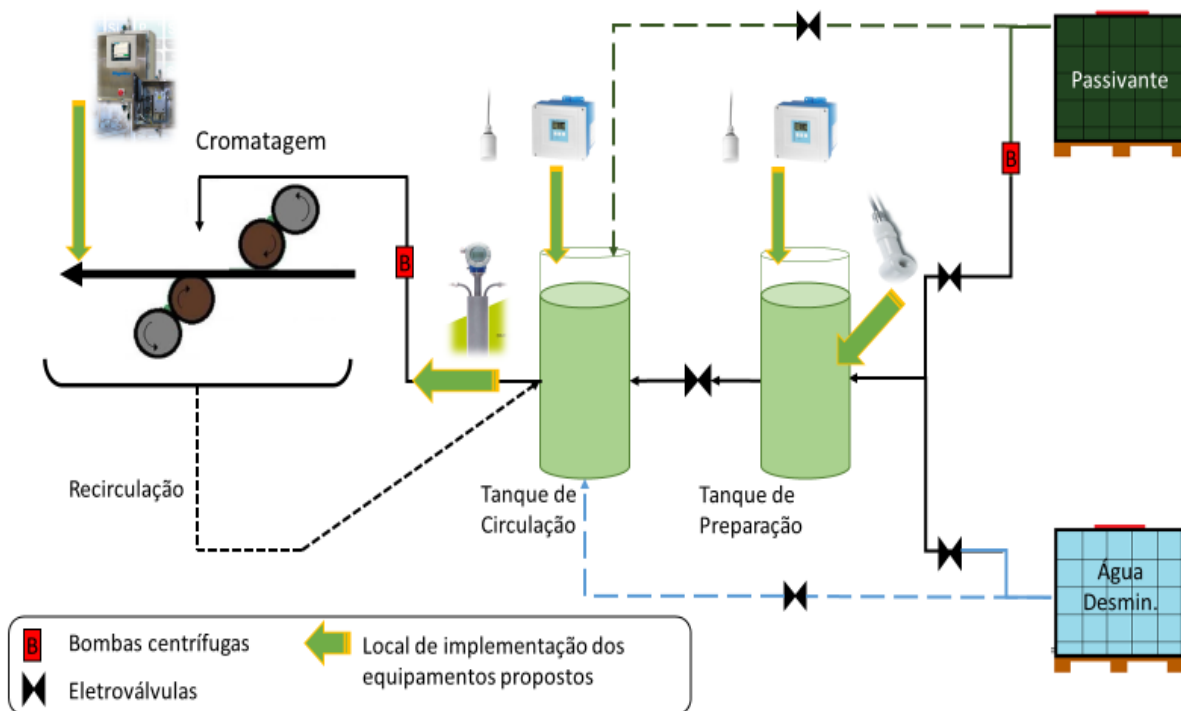


Figura 62 – Esquema de demonstração dos locais de implementação dos equipamentos propostos de melhoria das condições de operação da cromatagem da linha de galvanização.

O revestimento dos equipamentos e das tubagens anexas, aconselha-se que sejam de aço crómio-níquel-molibdénio (material Nº1.4571), PVC ou PTFE segundo os dados técnicos do passivante de Cr (III) (Gardolene D 6819/2 da Chemetall).^[22]

De forma a garantir-se um melhor controlo do funcionamento destes equipamentos na linha, sugere-se que nos primeiros meses de utilização se mantenha uma recolha diária no início de cada turno de trabalho, num período de 8 em 8 horas, de um conjunto de amostras de ambos os tanques da cromatagem (preparação e circulação) para serem analisadas em laboratório através de titulação, a fim de comparar as concentrações determinadas por esta metodologia e as concentrações que são determinadas a partir destes equipamentos de medição.

No caso de ponderar-se a implementação de um espectrofotómetro de raios x na linha, sugere-se que se mantenha da mesma forma a realização de ensaios em laboratório para quantificação do revestimento de Cr (III) no início do turno, num período de 8 em 8 horas, de forma a confirmar o correto funcionamento deste tipo de equipamento.

10. AVALIAÇÃO ECONÓMICA

Neste capítulo, apresenta-se uma avaliação económica das propostas de melhoria na linha de decapagem e galvanização, relativa ao controlo em contínuo das matérias subsidiárias utilizadas ao longo dos processos de produção.

Entende-se por avaliação económica, todo o gasto necessário realizar-se para a implementação de algo, tempo e posterior retorno futuro. Como tal, esta avaliação económica tem como objetivo estimar o investimento financeiro necessário para a implementação das propostas apresentadas anteriormente, analisando-se o custo benefício destas para as linhas de produção e para a empresa.

Inicialmente, procedeu-se a uma análise dos consumos anuais destas matérias subsidiárias no ano 2020, assim como a uma análise das concentrações registadas destas ao longo dos processos de produção, cujo controlo foi feito através de análises volumétricas pelo laboratório de controlo de qualidade.

Posteriormente, realizou-se um balanço dos custos associados à aquisição dos equipamentos propostos face à redução estimada dos consumos de HCl e Cr (III) associada a um melhor controlo dos processos e à redução estimada dos custos dos reagentes utilizados para os ensaios em laboratório que serão realizados com menor frequência, apenas para assegurar o correto funcionamento dos equipamentos nas linhas.

10.1 Avaliação económica para a linha de decapagem

No ano de 2020, a linha de decapagem apresentou um consumo total de HCl de 5 564,912 Ton para 322 138 Ton de material processado na linha, com um consumo médio associado de 17,27 Kg de HCl por cada tonelada de material. Estes consumos representam ao final do ano um gasto de 411 803, 49 € (Anexo G.1).

Analisando os dados referentes aos dois meses do ano com maiores consumos de HCl, cujo controlo das concentrações foi feito através de análises volumétricas, constatou-se que para todos os tanques de decapagem, as concentrações de HCl e/ou Fe (II) foram em determinadas situações/dias superiores/inferiores aos limites definidos de operação para cada tanque, tal como se pode observar a partir dos gráficos construídos com registos diários em anexo (Anexo G.2).

Neste âmbito, os equipamentos propostos beneficiariam num melhor controlo e monitorização das condições de operação dos tanques de decapagem, cujas concentrações de HCl e Fe (II) ao longo do processo em determinadas situações poderão encontrar-se com maior frequência dentro dos limites de operação definidos, contribuindo para uma redução dos consumos gerais de HCl.

No entanto, não foi possível identificar e quantificar situações de decapagem excessiva ou insuficiente com base nos dados recolhidos e apresentados (Anexo G.2), visto desconhecer-se a quantidade de óxidos presentes em determinados materiais antes de serem processados, tendo na maioria dos casos os operadores da linha de aumentar as concentrações de trabalho de HCl nos tanques para uma completa remoção de óxidos e impurezas.

Como tal, com base numa estimativa e assumindo-se que é possível reduzir os consumos de HCl por mês em 2 % através de uma melhor monitorização e controlo das concentrações de HCl e Fe (II) a partir dos equipamentos propostos face ao método de controlo adotado pela empresa até à data, reduzindo-se assim os tempos de espera relacionados com os ensaios laboratoriais para atuação no controlo das concentrações e erros associados à recolha das amostras e análises volumétricas.

Tabela 7 – Custos de aquisição dos equipamentos propostos para a linha de decapagem

Equipamentos Propostos (Anexo H):		Custos associados:
Proposta TQ 3	Sonda de condutividade séria 3700 HACH	826,20 €
	Transmissor Sc200 HACH	910,51 €
	Configuração e montagem	569,30 €
	Total: 2 306,10 € + IVA (23 %): 2 836,39 €	
Proposta TQ 2 e TQ 1	Sensor de densidade L-DENS 7400 Anton Paar	7 413,00 €
	Sonda de condutividade SE 656 Anton Paar	3 310,00 €
	Transmissor PICO 3000 Anton Paar	643,00 €
	Configuração e outros adaptadores	5 978,00 €
	Total: 17 344,00 € + IVA (23 %): 21 333,12 €	
Total (x2): 42 666,24 €		

Tabela 8 – Balanço do custo benefício dos equipamentos propostos para a linha de decapagem

Parâmetros Analisados:	Consumos/Custos associados:
Consumos de HCl 2020	5 564 912 Kg
Custo de HCl consumido 2020	411 803, 49 €
Redução dos consumos de HCl em 2,0 % por mês/ano (Anexo G.3)	111 298 Kg
Custo HCl economizado por ano (Anexo G.3)	8 236,94 €
Custos dos reagentes utilizados em laboratório (Anexo G.8)	805,41 €
Custos economizados com os ensaios em laboratório (Anexo G.8)	535,12 €
Tempo economizado pelos operacionais e analistas	---
Redução do número de material reprocessado	---
Total economizado (8 236,94 € + 535,12 €): 8 772,06 €	

Construiu-se duas tabelas (tabelas 7 e 8) acima apresentadas que demonstram uma avaliação económica para a linha de decapagem, desde os custos associados à aquisição dos equipamentos propostos e custos posteriores relacionados com a redução dos consumos de HCl e reagentes em ensaios laboratoriais.

Com a utilização destes equipamentos nas linhas, presume-se que seja economizado tempo pelos operacionais da linha e analistas do laboratório, visto reduzir-se a frequência com que são recolhidas e analisadas amostras dos tanques de decapagem por titulação. No entanto, esse tempo não pode ser quantificado em custos, uma vez que seria utilizado para outras tarefas alocadas às respetivas funções. Melhorando o controlo do processo, considera-se que ocorra também uma redução do número de material reprocessado na linha, não sendo possível quantificá-lo, uma vez que seria necessário analisar todas as situações que justificaram o material a ser processado na linha novamente, não podendo tirar-se este tipo de informação a partir dos dados recolhidos.

Tendo em conta o custo/benefício associado aos equipamentos, estima-se um retorno de investimento a médio prazo (± 6 anos), não tendo-se contabilizado nesta avaliação posteriores custos de verificação/manutenção dos equipamentos ao longo da sua utilização.

10.2 Avaliação para a linha de galvanização

Relativamente aos dados recolhidos do ano 2020 referentes aos consumos de Cr (III) da linha de galvanização, verificou-se um consumo total de 37 823 L de passivante para um total de área processada de material de 38 775,1 m²/10³, equivalente a um consumo médio anual de 0,98 L por cada 1 m²/10³ de área processada. Estes consumos representam no final do ano de 2020 um gasto de 136 089,20 € (Anexo G.4).

Analisando aos dados referentes ao mês de Setembro, cujo controlo das concentrações foi feita através de análises volumétricas, constatou-se que para ambos os tanques da cromatagem as concentrações Cr (III) apresentam-se acima dos limites definidos de operação, tal como se pode observar nos gráficos construídos a partir dos registos diários em anexo (Anexo G.5).

Para o tanque de preparação, verificou-se que em determinadas situações ao longo do mês, o tanque operou com concentrações acima dos limites máximos definidos (25,0 %), apesar das concentrações médias do mês serem de 22,0 %. No entanto, a partir destes dados não é possível quantificar as quantidades de passivante que foram consumidas em excesso nos períodos em que o tanque operou com concentrações acima dos limites máximos definidos.

Para o tanque de circulação, tal como se pode observar em anexo (Anexo G.5), procedeu-se com base nos dados recolhidos a uma análise detalhada, correlacionando as concentrações de Cr (III) no tanque com a espessura do material processado na linha e o revestimento de Cr (III) aplicado à saída da cromatagem, podendo quantificar-se com base numa estimativa, as quantidades de passivante que em determinados períodos do mês foram adicionadas ao tanque desnecessariamente para ajustar as condições de operação.

A partir da análise efetuada, observou-se que na maioria das situações, as concentrações de Cr (III) estão conforme os parâmetros definidos de operação consoante as espessuras do material. Verificou-se inclusive que em determinados períodos, existem concentrações inferiores aos parâmetros de operação para certas espessuras de material, apesar das concentrações determinadas no revestimento de Cr (III) estarem conforme os limites ideais. Isto deve-se essencialmente a projetos de melhoria na linha relacionados com a colocação de rolos na cromatagem com maiores rugosidades, permitindo uma maior aderência e aplicação de passivante na superfície do material.

Porém, também é possível identificar-se ao longo do mês de Setembro diversos períodos de operação no qual houve um aumento das concentrações de Cr (III) a partir de adições desnecessárias de passivante no tanque, tendo em conta que não houve variações significativas nos valores de espessura do material e as concentrações de Cr (III) aplicadas no revestimento à saída da cromatagem estarem superiores ou dentro do limite adequado de operação (15 – 25 mg/m²).

Em suma, identificou-se oitenta e oito situações ao longo do mês de Setembro com concentrações de passivante excessivas no tanque, considerando-se que as condições de operação anteriores eram as adequadas (Anexo G.5)

Assumindo-se que o tanque operava no mínimo com uma quantidade de 70 L, estimou-se as quantidades de passivante consumidas em excesso nas situações identificadas através da diferença entre as concentrações de Cr (III) no período anterior e no período irregular, cujos cálculos estão apresentados em anexo (ANEXO G.6).

Obteve-se através dos cálculos efetuados um consumo em excesso de passivante de 176,6 L, durante os ajustes efetuados às concentrações de operação do tanque ao longo do processo, representando um consumo de 5,4 % do consumo total de passivante contabilizado neste mês.

Estas situações devem-se ao método de controlo adotado pela empresa até à data, que não permite fornecer atempadamente informações das concentrações de Cr (III) no tanque de circulação e do revestimento superficial do material à saída da cromatagem ao longo do processo. Tendo em conta que apenas é comunicado aos operadores da linha as concentrações de operação do tanque de 2 em 2 horas e o revestimento de Cr (III) superficial aplicado no material de 4 em 4 horas, de forma a garantir-se as condições ideais de operação, os operadores por iniciativa adicionam passivante no tanque a fim de assegurar um revestimento de Cr (III) adequado à saída da cromatagem.

No entanto, a partir dos equipamentos propostos, os operadores tendo estas informações em tempo real, evitam as adições desnecessárias de passivante no tanque de circulação, mantendo as concentrações de operação sempre que possível ou regulam a pressão aplicada nos rolos da cromatagem, para um melhor revestimento de Cr (III) no material.

Com isto, a linha beneficiaria de um melhor controlo e monitorização das condições de operação da cromatagem em contínuo, proporcionando uma melhor utilização de passivante ao longo do processo, traduzindo-se numa redução mensal dos consumos desta matéria subsidiária.

Verificando-se anteriormente um consumo excessivo de 5,4 % do consumo total de passivante no mês de Setembro, estima-se uma redução mensal mais realista para uma melhor perceção do custo associado de 4,0 %, eliminando-se assim quaisquer erros associados ao cálculo efetuado anteriormente a partir das diversas situações identificadas, não tendo sido contabilizadas as concentrações de Cr (III) no revestimento em vários pontos no topo e base do material, apenas a média final, bem como erros associados aos dados recolhidos das análises volumétricas.

Tabela 9 - Custos de aquisição dos equipamentos propostos para a linha de galvanização

Equipamentos Propostos (Anexo H):		Custos associados:
Tanques de preparação e/ou circulação	Sonda de condutividade séria 3700 HACH	826,20 €
	Transmissor Sc200 HACH	910,51 €
	Configuração e montagem	569,30 €
	Total: 2 306,10 € + IVA (23 %): 2 836,39 €	
	Sensor de densidade Bopp & Reuther da Plexus	7 852,00 €
	Portes entrega	150,00 €
	Total: 8 002,00 € c/IVA (23 %) incluído	
	Sensor de nível de ultrassons prosonic FDU91	370,27 €
Cromatagem	Transmissor prosonic FMU90	1 611,77 €
	Total: 370,27 € (x2) + 1 611,77 €: 2 352,31 €	
Cromatagem	Espetrofotómetro de processo Rigaku Nex-OL	89 900,00 €
	Configuração	10 000,00€
	Total: 99 900,00 € + IVA (23 %): 122 877,00 €	

Tabela 10 - Balanço do custo benefício dos equipamentos propostos para a linha de galvanização

Parâmetros Analisados:	Consumos/Custos associados:
Consumos de Cr (III) 2020	37 823 L
Custo de Cr (III) consumido 2020	136 089,20 €
Redução dos consumos de Cr (III) em 4,0 % por mês/ano (Anexo G.7)	1512,9 L
Custo Cr (III) economizado por ano (Anexo G.7)	5 443,50 €
Custos dos reagentes dos ensaios laboratoriais (Anexo G.8)	20,28 €
Custos economizados com análises volumétricas (Anexo G.8)	13,86 €
Tempo economizado pelos trabalhadores e analistas	---
Redução do número de material reprocessado/ reclamado (ferrugem branca)	---
Total economizado (5 443,50 € + 13,86 €): 5 457,36 €	

Posto isto, contruiu-se duas tabelas (tabelas 9 e 10) acima apresentadas, que demonstram uma avaliação económica para a linha de galvanização, desde os custos associados à aquisição dos equipamentos propostos e custos posteriores relacionados com a redução dos consumos de passivante e reagentes em ensaios laboratoriais.

À semelhança do que foi mencionada para a linha de decapagem, com a utilização destes equipamentos presume-se que seja economizado tempo pelos operacionais da linha e analistas do laboratório, não podendo ser quantificado em custos uma vez que seria utilizado para outras tarefas alocadas às respetivas funções.

Da mesma forma, presume-se uma redução do número de material reprocessado ou reclamado devido a problemas de ferrugem branca (oxidação da camada de zinco), não sendo possível quantificá-lo, uma vez que seria necessário analisar todas as situações detetadas, não podendo tirar-se este tipo de informação a partir dos dados recolhidos.

Tendo em conta o custo associado da aquisição dos equipamentos e seus benefícios, estima-se um retorno de investimento a longo prazo, não tendo sido contabilizados nesta avaliação posteriores custos de verificação/manutenção dos equipamentos ao longo da sua utilização.

11. VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS PROPOSTAS DE MELHORIA DAS LINHAS DE DECAPAGEM E GALVANIZAÇÃO

11.1 Vantagens:

- Monitorização em tempo real (em contínuo) das condições de operação das linhas, permitindo uma otimização do tempo de ajuste das condições de operação por parte dos operadores;
- Maior controlo do processo de fabrico, permitindo trabalhar com condições de operação estáveis e maiores velocidades de processo, aumentando-se a produtividade;
- Melhor qualidade de produto final, originando uma diminuição do número de material retido, repassado de novo nas linhas ou reclamado;
- Redução dos consumos de matérias subsidiárias e consequentemente redução dos custos de produção bem como do impacte ambiental relacionado com a produção destas matérias e posterior tratamento e/ou resíduos poluentes para o meio ambiente;
- Redução do tempo de exposição a reagentes químicos que os operadores das linhas de galvanização e decapagem estariam sujeitos durante as recolhas diárias de amostras para análises em laboratório;
- Diminuição do número de ensaios laboratoriais realizados para o controlo do processo (análises volumétricas), reduzindo-se o consumo de reagentes associados e o tempo dispensado na realização destes ensaios;
- Maior automatização e confiabilidade do processo, eliminando erros associados à recolha de amostras para análise em laboratório assim como erros derivados dos próprios ensaios laboratoriais para controlo das concentrações destas matérias subsidiárias;
- Aumento da capacidade produtiva do laboratório de controlo de qualidade, possibilitando a realização de outros ensaios para um maior controlo dos processos nas linhas de produção;
- Aumento do fornecimento de dados recolhidos das medições das condições de operação das linhas por parte destes equipamentos em tempo real, permitindo obter-se uma maior base de dados para um controlo estatístico do processo.

11.2 Desvantagens:

- O custo de aquisição destes equipamentos é significativamente elevado face ao custo benefício para o processo, calculando-se um retorno do investimento a longo prazo;
- A aquisição e utilização destes equipamentos nas linhas, traduz-se numa alteração do modo de controlo e funcionamento do processo assim como dos métodos de trabalho pelos operadores das linhas;
- Necessário a realização de limpezas periódicas, verificações e manutenções mensais/anuais destes equipamentos, para garantir o seu correto funcionamento e fiabilidade das medições.

12. CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido teve como objetivo a melhoria dos processos relativos ao controlo das soluções de HCl e Cr (III) nas linhas de decapagem e de galvanização.

Através da compreensão das condições de operação de ambas as linhas e dos dados recolhidos pelo sistema de gestão da empresa, concluiu-se que o método de controlo das concentrações de HCl e Cr (III) através de análises volumétricas poderia ser alvo de um estudo de melhoria devido às oscilações das concentrações de HCl e Cr (III) ao longo dos processos, ao tempo de atuação para o controlo e ajuste das condições de operação assim como os custos associados ao consumo destas matérias subsidiárias.

Neste âmbito, procurou-se metodologias que proporcionassem um melhor controlo e estabilidade dos processos em contínuo nas linhas, fornecendo aos operados nas cabines informações das condições de operação dos tanques de decapagem e da zona da cromatagem em tempo real. A partir dos diversos ensaios experimentais realizados em contexto laboratorial, pesquisas ao nível académico e contacto com empresas especializadas em instrumentação, encontraram-se e sugeriram-se diversas tecnologias promissoras.

No entanto, analisando-se os resultados experimentais obtidos, os dados técnicos e os princípios de medição destas tecnologias, concluiu-se que apenas determinados equipamentos apresentam as características necessárias para controlar e quantificar as concentrações de HCl e Cr (III) de forma eficiente.

Conclui-se ainda que, os equipamentos que a empresa inicialmente estava a pensar adquirir não se adequam em todas as situações previstas, especialmente em situações onde existem concentrações significativamente elevadas de Fe (II) ou concentrações residuais de contaminantes de zinco e/ou ferro provenientes do próprio processo.

Tendo em conta as condições de operação dos tanques de decapagem e da zona da cromatagem, foram sugeridas algumas propostas de melhoria com equipamentos qualificados para serem implementados em ambas as linhas de produção. Apesar destas propostas traduzirem-se em inúmeras vantagens ao nível económico, de qualidade, segurança e ambiente para a empresa, concluiu-se através da avaliação económica desenvolvida que os custos de aquisição destes equipamentos são em alguns casos elevados face aos seus benefícios para os processos, calculando-se um retorno do investimento para médio/longo prazo.

Alerta-se para o facto de, apesar destas tecnologias visarem a substituição dos métodos de controlo em laboratório (titulação), a maioria dos equipamentos sugeridos não foram testados em condições reais de operação, sugerindo-se que se mantenha nos primeiros meses o controlo dos processos e do correto funcionamento destes equipamentos nas linhas pelo próprio laboratório de qualidade da empresa.

13. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <https://exame.com/mundo/as-maiores-siderurgicas-do-mundo-m0079116/> . Setembro, 2020.
2. Viana, F., *INDÚSTRIA SIDERÚRGICA*. 2017. https://www.bnb.gov.br/documents/80223/2320766/caderno_setorial_siderurgica_14_2017_web%282%29.pdf/c964a87e-02a9-baf7-4554-298c9a5c9176 . Outubro, 2020.
3. Medarac, H., Moya Rivera, J.A., Somers, J., *Production costs from iron and steel industry in the EU and third countries*, Serviço de Publicações da União Europeia, Luxemburgo, 2020, ISBN 978-92-76-20887-7, JRC121276.
4. <https://tubonasa.com.br/noticias/o-que-e-aco> . Setembro, 2020.
5. Harvey, L.D. Danny. *Iron and steel recycling: Review, conceptual model, irreducible mining requirements, and energy implications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, Amsterdão, Vol. 138 (C), 2021.
6. Rattner, H., *Produtividade e mão-de-obra na indústria siderúrgica brasileira*. Revista de administração de empresas, 02 de Julho de 2015, Fundação Getulio Vargas, Escola de Administração de Empresas, S. Paulo.
7. <https://www.csn.com.br/quem-somos/grupo-csn/lusosider/> . Setembro, 2020.
8. <http://www.sicae.pt/Consulta.aspx> . Setembro, 2020.
9. Mansur, R., *Manual De Acolhimento Lusosider Aços Planos S.A.*, 2013.
10. Documento interno - Lusosider Aços Planos, *Único Produtor Português de Aços Planos Relaminados a frio e galvanizados*, 2018.
11. Documento interno - Lusosider Aços Planos, *Casos de estudo – Lusosider Aços Planos*, 2015.
12. Documento interno - Lusosider Aços Planos, *Memória Descritiva do Processo da Linha de Decapagem 2*, 2020.
13. <https://www.solvay.com/pt/portugal> . Novembro, 2020.
14. Documento interno - Lusosider Aços Planos, *Ácido Clorídrico*, ESP_EXP_023, Rev. 2, 2017.
15. Documento interno - Lusosider Aços Planos, *Especificação dos Parâmetros da Decapagem 2*, DOC_FAB_027, Rev. 13, 2019.
16. Chemetall, *Inibidores decapado*, 2018.
17. Documento interno - Lusosider Aços Planos, *Memória descritiva do processo da linha de Galvanização*, 2020.
18. Documento interno - Lusosider Aços Planos, *Ciclos Térmicos da linha de Galvanização*, DOC_QA_031, Rev. 3, 2018.

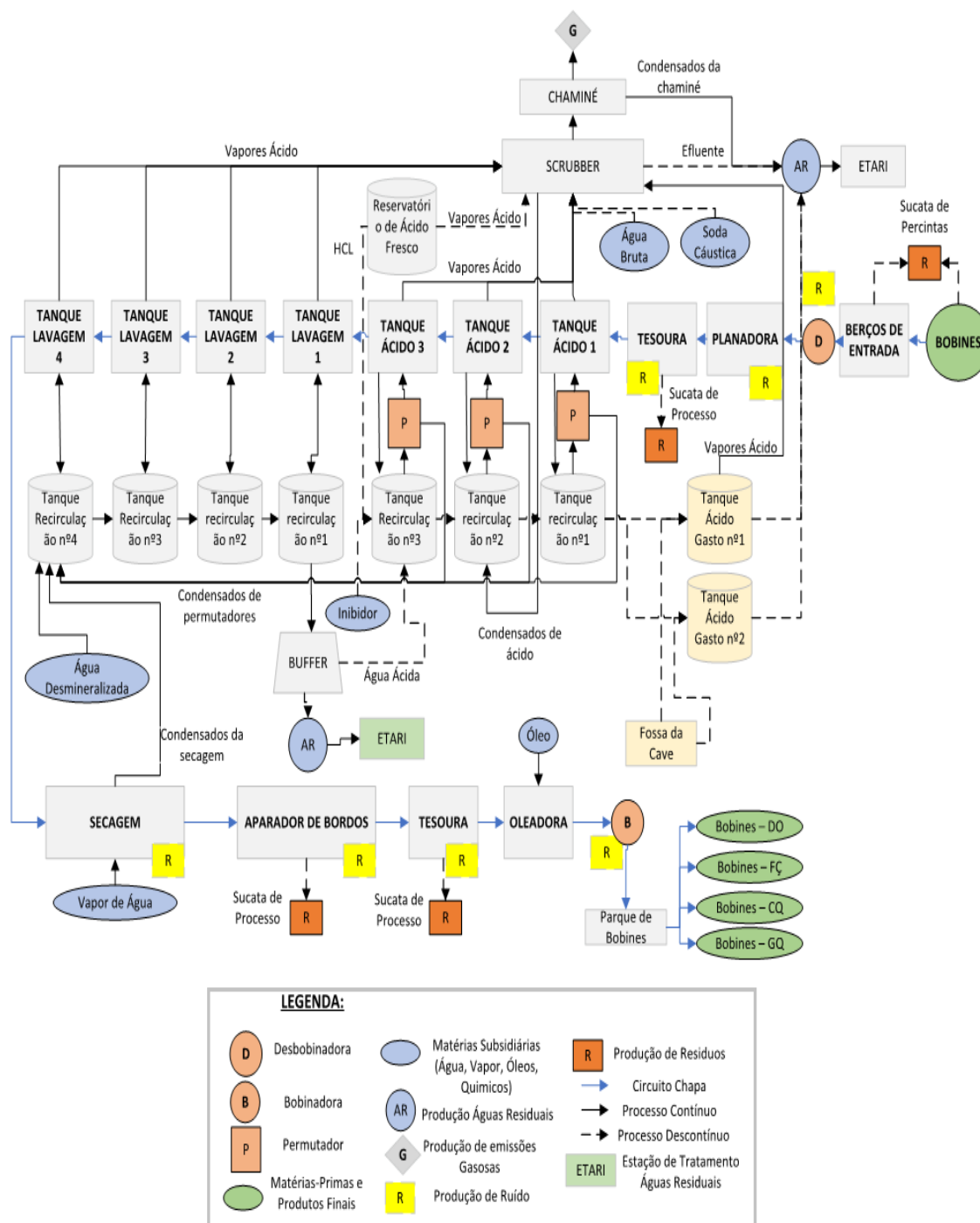
19. Documento interno - Lusosider Aços Planos, *Especificações de Parâmetros Galvanização – Secção de Processo*, DOC_FAB_006, Rev. 22, 2020.
20. <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/7381/4/4-Elementos.pdf> . Agosto, 2020.
21. Giovanardi. R., Orlando. G., *Chromium electrodeposition from Cr (III) aqueous solutions*, Surface & Coatings Technology, Elsevier, Amsterdão, 2011.
22. CHEMETALL., *Instruções do Processo - GARDOLINE D 6819/2*, 2016.
23. CHEMETALL., *Ficha de Dados de Segurança*, 2016.
24. <https://www.passeidireto.com/arquivo/70561226/titulacao> . Novembro, 2020.
25. Christopher M. A. Brett., Ana Maria Oliveira Brett., *ELECTROCHEMISTRY - Principles Methods and Applications*, Oxford University Press, New York, 1993, ISBN: 0198553897.
26. <https://www.pt.endress.com/pt/produtos/analitica/transmissores-condutividade-sensores> . Dezembro, 2020.
27. Skoog, Douglas. A., Crouch. Stanley. R., Holler, F. James, *Principles of Instrumental Analysis*, Cengage Learning, Stamford, 6ª Edição, 2006, ISBN: 978-0495012016.
28. Andrade, J.C., Paoli M.A., César J., *A Determinação da Densidade de Sólidos e Líquidos*, Chemkeys – Liberdade para Aprender, Edição Nº7, 2004.
29. <https://www.instrumatic.com.br/artigo/medicao-continua-de-densidade-e-concentracao-em-processos-industriais> . Dezembro, 2020.
30. <https://consuliteengenharioeletronico.wordpress.com/2016/07/19/metodologia-para-a-selecao-de-um-medidor-de-vazao-de-liquidos/> . Dezembro, 2020.
31. K-PATENTS, *Refractive Index Measurement Principle*, 2020.
32. VAISALA K-PATENTS, *Process Refractometer PR-23-W/M for Concentration Measurement of Chemically Aggressive Liquids*, 2020.
33. Thomas A. Germer., Joanne C. Zwinkels., Benjamin K. Tsai., *Experimental Methods in the Physical Sciences – Spectrophotometry: Accurate Measurement of Optical Properties of Materials*, Academic Press, Amsterdam, Rev. 1, Vol 46, 2014, ISBN: 978-0-12-386022-4.
34. <https://www.todamateria.com.br/espectro-eletromagnetico/> . Fevereiro, 2021.
35. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865> . Fevereiro, 2021.
36. L. Sommer., *Studies in analytical chemistry 8 - Analytical Absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet – The Principles*, Oxford University Press, New York, Vol 8, 1989, ISBN: 0-444-98882-3.
37. <https://kasvi.com.br/espectrofotometria-principios-aplicacoes/> . Fevereiro, 2021.
38. EMERSON, *Conductance Data For Commonly Used Chemicals*, 44-6039/rev. B, 2010.
39. Renault. Jaffrezic. N., Dzyadevych. V. S., *Conductometric Microbiosensors for Environmental Monitoring*, MDPI, Suíça, 2008, Rev. 8, 2569-2588, ISSN 1424-8220.
40. <http://www.icz.org.br/zinco-caracteristicas-tecnicas.php> . Fevereiro, 2021.

41. <http://www.euroaktion.com.br/Tabela%20de%20Densidade%20dos%20Materiais.pdf> . Fevereiro, 2021.
42. HORIBA, *Chemical Solution Monitor CS-100 series – Instruction Manual*, 2019.
43. HORIBA, *Quotation CS132ASC serie HCl/FeCl*, 2021.
44. Anton Paar, *Pickling Bath Monitoring*, XDPIA104EN-D, 2021.
45. Daniel C. Harris., *Análise Química Quantitativa*, GEN – Grupo Editorial Nacional, Rio de Janeiro, 8º Edição, 2012.
46. <https://www.ufjf.br/baccan/files/2010/10/Aula-13-POTENCIOMETRIA-1S-2013.pdf> . Janeiro, 2021.
47. Gary D. Christian, Purnendu K. Dasgupta, Kevin A. Schug., *Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, 7º Edição, 2014, ISBN: 978-0-470-88757-8.
48. Raúl A. Sánchez-Moreno, M^a Jesús Gismera, M^a Teresa Sevilla, Jesús R. Procopio., *Chromium (III) determination without sample treatment by batch and flow injection potentiometry*, Analytica Chimica Acta, 1º Edição, Vol. 634, Pág. 68-74, 2009.
49. Masrournia. M., Heidari. Z., *A Novel Modified Carbon Paste Electrode for the Determination of Chromium (III) in Water*, Springer, Berlim, Rev. 8, Vol. 73, Pág. 824–831, 2018, ISSN 1061-9348.
50. Rigaku, *Multi-element process analyzer Nex-OL - elemental analysis by X-ray fluorescence*, 2013.
51. HACH, *SC200 Controller*, DOC023.98.80040, Edição 10, 2020.
52. HACH, *3700 series Inductive Conductivity Sensors*, DOC023.53.80079, Edição 6, 2020.
53. HACH, *Cotação do custo dos equipamentos*, Nº1833568, 2021.
54. Anton Paar, *Especialização em análises de processo – Sensores de processo*, 2020.
55. Anton Paar, *Data Sheet, L-Dens 7000 Density Sensors Series*, 2020.
56. Knick, *Sensores para Medição de Condutividade – Sensor de Condutividade Toroidal SE 656*, Pág. 136-139, 2020.
57. MTBrandão, *Proposta 2049/FS para o material pretendido*, 2021.
58. Endress & Hauser, *Ultrasonic measurement Time-of-Flight Prosonic FMU90*, 2021.
59. Endress & Hauser, *Ultrasonic measurement Time-of-Flight Prosonic FDU91*, 2021.
60. <https://www.pt.endress.com/pt/produtos/n%C3%ADvel/medi%C3%A7%C3%A3o-n%C3%ADvel-ultrassonica?nebp.language=en> . Fevereiro, 2021.
61. Bopp & Reuther, *Data Sheet Density – and Concentration Meter Series DIMF, D-EN-06530-00Rev.B*, 2019.
62. PLEXUS, *Proposta 2020313 para o medidor de concentração*, 2021.

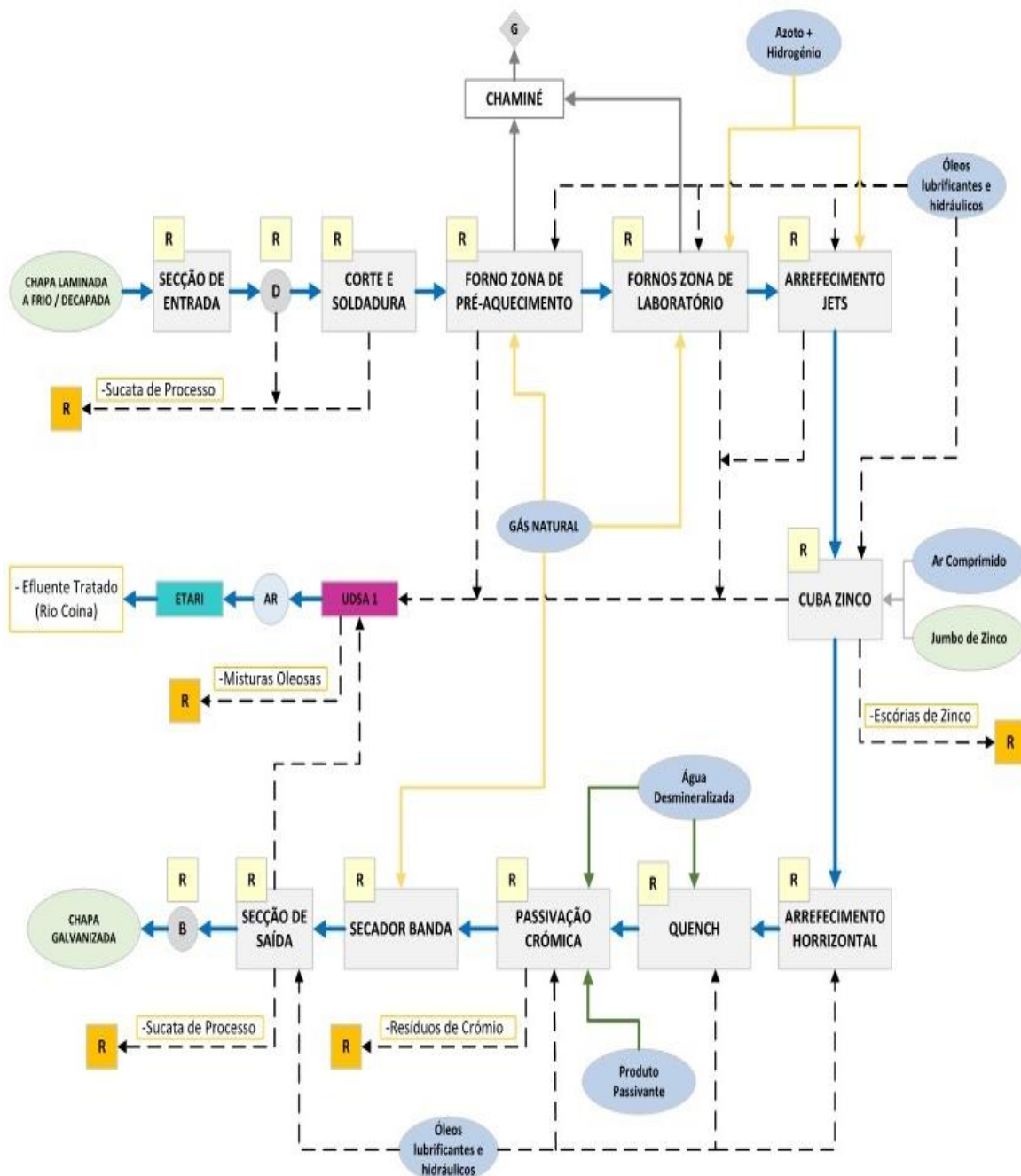
14. ANEXOS

Anexo A: Diagrama das linhas de produção

A.1 Diagrama da linha de decapagem



A.2 Diagrama da linha de galvanização



LEGENDA:

AR Produção de Águas Residuais

B Bobinadora

D Desbobinadora

G Produção de Emissões Gasosas

R Produção de Resíduos

R Produção de Ruído

Matérias Subsidiárias
(Ar Comprimido, Zinco, Água Desmineralizada, Produto passivante, Óleos)

Matérias-Primas e Produtos Finais

→ Produção Contínua

- - - - - Produção Descontinua


ETARI Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais

ETOE Estação de Tratamento de Óleos Emulsionados

UDSA 1 Unidade Despoluidora de Solo e Água 1

Anexos B: Procedimentos laboratoriais

B.1 Determinação da concentração de HCl dos banhos de decapagem

 IS_LAB_016	Concentração HCl nos Banhos de Decapagem da Linha de Decapagem	Revisão 5
---	---	-----------

Cópia Não Controlada

Objetivo: A presente IS destina-se a definir o Método para Determinação da Concentração de Ácido Clorídrico nos Banhos de Decapagem das Linhas de Decapagem.

Instruções

Reagentes

A preparação das soluções que se descrevem a seguir é efetuada de acordo com o descrito na IS_LAB_055.

- Solução de Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) 1,02N.
- Metil-Orange.

Material

- Pipeta de 5ml ou Micropipeta
- Erlenmeyer de 250ml


- 1 - Pipetar 5ml da amostra para um erlenmeyer de 250ml.
- 2 - Adicionar aproximadamente 100ml de água desionizada e 5-6 gotas do indicador de metil-orange.
- 3 - Titular com a solução de Na_2CO_3 1,02N até viragem a amarelo.
- 4 - Calcular a concentração de acordo com a fórmula:
$$\text{HCl (g/L)} = V \times 7,44$$

Sendo :

V= Volume de Na_2CO_3 1,02N gasto na titulação, expresso em ml.
- 5 - No caso do algum valor se encontrar fora de especificação (consultar *DOC_FAB_027* ou *DOC_FAB_028*, consoante a Linha em análise), avisar de imediato a Linha de Decapagem em causa.
- 6 - O valor obtido no ensaio é registado no impresso *IMP_LAB_003* (estes impressos são arquivados em pasta própria) e na base de dados DWH, (Ensaio Químicos).

Nota sobre Ambiente/Segurança e proteção pessoal (se necessário):
- Usar luvas de proteção em vinil

B.2 Determinação da concentração de Fe (II) dos banhos de decapagem

 IS LAB_017	Concentração de Fe ²⁺ no Banho de Decapagem	Revisão 6
--	---	-----------

Cópia Não Controlada

Objetivo: A presente IS destina-se a definir o Método para Determinação da Concentração de Fe²⁺ no Banho de Decapagem dos Tanques das Linhas de Decapagem.

Instruções:

Reagentes:

A preparação das soluções que se descrevem a seguir é efetuada de acordo com o descrito na IS LAB_55.

- Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) 0,8953N.
- Solução de Sulfato de Manganês.
- Indicador de Difenilamina Sulfonato de Bário.

Material:

- Pipeta 5ml ou Micropipeta
- Erlenmeyer de 250ml

- 1 - Pipetar 5ml da amostra para um erlenmeyer de 250ml.
- 2 - Adicionar aproximadamente 100ml de água desionizada.
- 3 - Juntar 20ml de solução de sulfato de manganês e ~20 gotas de indicador de difenilamina sulfonato de bário.
- 4 - Titular com dicromato de potássio 0,8953N até viragem a cor púrpura.
- 5 - Calcular a concentração de acordo com a fórmula:

$$\text{Fe}^{2+} \text{ (g/L)} = V \times 10$$

Sendo :


V= Volume de dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) 0,8953N gasto na titulação, expresso em ml.

- 6 - No caso de algum valor se encontrar fora de especificação (consultar DOC_FAB_027 ou DOC_FAB_028, consoante a Linha em análise), avisar de imediato a Linha de Decapagem em causa.
- 7 - O valor obtido no ensaio é registado no impresso IMP_LAB_003 (estes impressos são arquivados em pasta própria) e no programa DWH (Ensaio Químicos).

Nota sobre Ambiente/Segurança e proteção pessoal (se necessário)

- Usar luvas de proteção em vinil

B.3 Determinação da concentração de Cr (III) dos banhos de passivação

 IS_LAB_140	Determinação da concentração de Cr ³⁺ no banho de passivação 6819, da Linha de Galvanização	Revisão 0
--	--	-----------

Cópia Não Controlada

Objectivo: Determinar a concentração em % de volume da solução de crómio trivalente do banho de passivação da Linha de Galvanização pelo método da Acidez Total.

Nota: Instrução de serviço para o ácido da passivação 6819

Instruções

Material necessário:

- Pipeta de 5ml
- Erlenmeyer de 250ml
- Bureta de 25ml
- Hidróxido de Sódio (NaOH) 1N
- Indicador Fenolftaleína

Método:

- 1 – Pipetar 5ml da amostra da solução de crómio a analisar para um Erlenmeyer de 250ml.
- 2 – Diluir com aproximadamente 50ml de Água Desmineralizada.
- 3 – Adicionar 3 a 5 gotas de indicador Fenolftaleína.
- 4 – Titular com solução de NaOH 1N, gota a gota, até ao aparecimento de cor rosa persistente.
- 5 – Anotar o volume de NaOH 1N gasto na titulação no IMP_LAB_007.
- 5 – O resultado final será dado pela fórmula:

$$\text{Concentração Cr}^{3+} (\% \text{ vol.}) = A \times 7.5$$

Em que "A" representa o volume de NaOH 1N gasto na titulação.

- 6 – Anotar o resultado obtido no IMP_LAB_002 e na aplicação informática DWH.

Nota sobre Ambiente/Segurança e protecção pessoal (quando aplicável)
Usar luvas de vinilo

Anexo C: Preparação dos ensaios experimentais

C.1 Preparação de soluções padrão de HCl para a linha de decapagem

Soluções padrão de HCl	Quantidade de HCl adicionada (Cálculo das diluições efetuadas)	Materiais utilizados	Incerteza das diluições
S.P. de 20 g/L	$(20 \times 1000) / 390,6^* = 51,2 \text{ mL}$	P100 + BV	$\pm 0,9 \text{ mL}$
S.P. de 40 g/L	$(40 \times 1000) / 390,6^* = 102,4 \text{ mL}$	P100 + BV	$\pm 0,9 \text{ mL}$
S.P. de 60 g/L	$(60 \times 1000) / 390,6^* = 153,6 \text{ mL}$	P250 + BV	$\pm 2,4 \text{ mL}$
S.P. de 70 g/L	$(70 \times 1000) / 390,6^* = 179,2 \text{ mL}$	P250 + BV	$\pm 2,4 \text{ mL}$
S.P. de 90 g/L	$(90 \times 1000) / 390,6^* = 230,4 \text{ mL}$	P250 + BV	$\pm 2,4 \text{ mL}$
S.P. de 110 g/L	$(110 \times 1000) / 390,6^* = 281,6 \text{ mL}$	P250 + P100 + BV	$\pm 2,9 \text{ mL}$
S.P. de 130 g/L	$(130 \times 1000) / 390,6^* = 332,8 \text{ mL}$	P250 + P100 + BV	$\pm 2,9 \text{ mL}$
S.P. de 150 g/L	$(150 \times 1000) / 390,6^* = 384,0 \text{ mL}$	P250 + P100(x2) + BV	$\pm 3,4 \text{ mL}$
S.P. de 170 g/L	$(170 \times 1000) / 390,6^* = 435,2 \text{ mL}$	P250(x2) + BV	$\pm 4,4 \text{ mL}$
S.P. de 190 g/L	$(190 \times 1000) / 390,6^* = 486,4 \text{ mL}$	P250(x2) + BV	$\pm 4,4 \text{ mL}$
S.P. de 200 g/L	$(200 \times 1000) / 390,6^* = 512,0 \text{ mL}$	P250(x2) + P100 + BV	$\pm 4,9 \text{ mL}$

Legenda: *390,6 g/L corresponde à concentração de ácido fresco recolhido e utilizado para efetuar as respetivas diluições e preparações das soluções padrão de HCl. **P100** > Proveta de 100:1,0 mL com uma incerteza de 0,50 mL; **P250** > Proveta de 250:2,0 com incerteza de 2,0 mL; **BV** > Balão volumétrico de 1L com incerteza de 0,4 mL.

C.2 Preparação de soluções padrão de Cr (III) para a linha de galvanização

Soluções padrão de Cr (III)	Quantidade de passivante adicionado	Materiais utilizados	Incerteza das diluições
S.P. de 10 %	100 mL	P100 + BV	±0,9 mL
S.P. de 20 %	200 mL	P100(x2) + BV	±1,4 mL
S.P. de 30 %	300 mL	P250 + P100 + BV	±2,9 mL
S.P. de 40 %	400 mL	P250 + P100(x2) + BV	±3,4 mL
S.P. de 50 %	500 mL	P500 + BV	±5,4 mL
S.P. de 60 %	600 mL	P500 + P100 + BV	±5,9 mL
S.P. de 70 %	700 mL	P500 + P100(x2) + BV	±6,4 mL
S.P. de 80 %	800 mL	P500 + P250 + BV	±7,4 mL
S.P. de 90 %	900 mL	P500(x2) + BV	±10,4 mL

Legenda: **P100** > Proveta de 100:1,0 mL com uma incerteza de 0,50 mL; **P250** > Proveta de 250:2,0 com incerteza de 2,0 mL; **P500** > Proveta de 500:5,0 mL com uma incerteza de 5,0 mL; **BV** > Balão volumétrico de 1L com incerteza de 0,4 mL.

C.3 Diferenças nos registos das leituras de condutividade das soluções padrão de Cr (III) em copos de precipitação de 1000 mL vs 250 mL com os equipamentos de medição da EMERSON e HACH.

<u>Leituras de condutividade com o equipamento de medição da EMERSON</u>				
Soluções Padrão Cr (III):	Condutividade no copo de 1000 mL (mS/cm):	Condutividade no copo de 250 mL (mS/cm):	Temperatura (°C):	Diferença nas leituras registadas:
S.P. 10 %	20,38	19,89	23,2	-0,49
S.P. 20 %	35,48	34,50	23,0	-0,98
S.P. 30 %	49,71	48,51	23,1	-1,20
S.P. 40 %	59,57	58,05	23,1	-1,52
S.P. 50 %	66,19	64,48	23,1	-1,71
S.P. 60 %	73,86	71,76	23,2	-2,10
S.P. 70 %	78,84	76,70	23,3	-2,14
S.P. 80 %	82,79	80,31	23,3	-2,48
S.P. 90 %	85,18	83,02	23,3	-2,16

<u>Leituras de condutividade com o equipamento de medição da HACH</u>				
Soluções Padrão Cr (III):	Condutividade no copo de 1000 mL (mS/cm):	Condutividade no copo de 250 mL (mS/cm):	Temperatura (°C):	Diferença nas leituras registadas:
S.P. 10 %	17,98	17,40	23,6	-0,58
S.P. 20 %	30,47	29,74	23,8	-0,73
S.P. 30 %	39,83	38,89	23,9	-0,94
S.P. 40 %	48,68	47,40	24,0	-1,28
S.P. 50 %	55,72	54,04	24,0	-1,68
S.P. 60 %	61,16	59,09	24,0	-2,07
S.P. 70 %	65,72	63,55	23,9	-2,17
S.P. 80 %	68,74	66,47	23,9	-2,27
S.P. 90 %	71,35	68,90	23,8	-2,45

C.4 Cálculo do parâmetro de medição de densidade das soluções padrão de Cr (III)

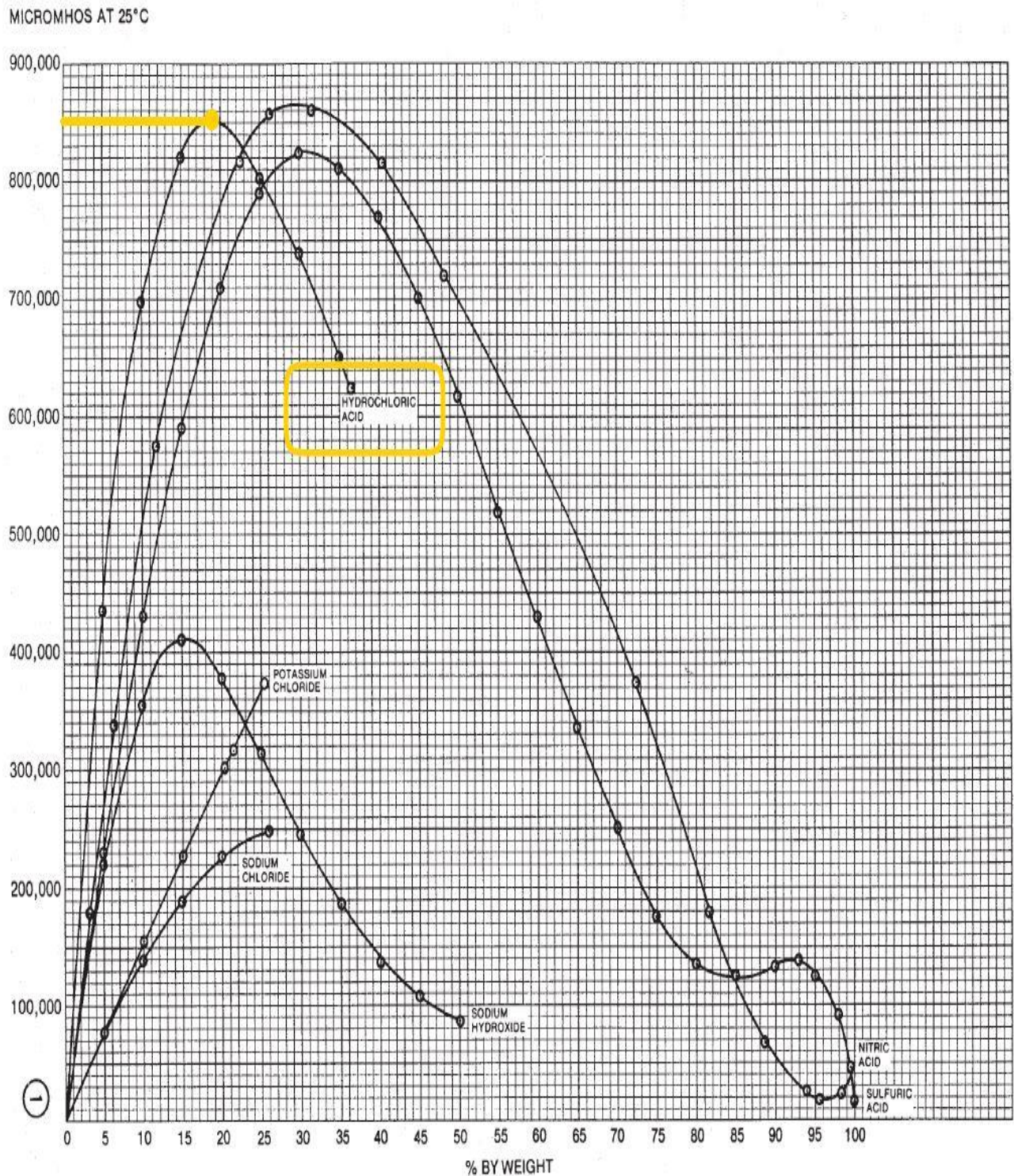
Soluções Padrão Cr (III):	Concentração Experimental (Titulação)	Peso inicial (g) (Pi)	Peso final (g) (Pf)	Peso da solução (g) (Pf – Pi)	Parâmetro de Densidade (g/cm³)
S.P. 10 %	8,3 %	28,7806	54,2528	25,4722	1,0189
S.P. 20 %	16,5 %	29,2862	55,1518	25,8656	1,0346
S.P. 30 %	24,8 %	28,9943	55,3695	26,3752	1,0550
S.P. 40 %	34,5 %	40,8681	67,6521	26,7840	1,0714
S.P. 50 %	43,5 %	40,8665	68,1122	27,2457	1,0898
S.P. 60 %	52,5 %	29,2575	56,9357	27,6782	1,1071
S.P. 70 %	62,3 %	28,7899	56,9115	28,1216	1,1249
S.P. 80 %	71,3 %	28,9950	57,4810	28,4860	1,1394
S.P. 90 %	81,0 %	40,8768	69,7958	28,9190	1,1568

Soluções Padrão Cr (III):	Cálculo do valor de Densidade teórico*:	Valor de Densidade experimental (g/cm ³)
S.P. 10 %	$(100 \times 1.189 / 1000) + (900 \times 0.997 / 1000) = 1,0162$	1,0189
S.P. 20 %	$(200 \times 1.189 / 1000) + (800 \times 0.997 / 1000) = 1,0354$	1,0346
S.P. 30 %	$(300 \times 1.189 / 1000) + (700 \times 0.997 / 1000) = 1,0537$	1,0550
S.P. 40 %	$(400 \times 1.189 / 1000) + (600 \times 0.997 / 1000) = 1,0738$	1,0714
S.P. 50 %	$(500 \times 1.189 / 1000) + (500 \times 0.997 / 1000) = 1,0795$	1,0898
S.P. 60 %	$(600 \times 1.189 / 1000) + (400 \times 0.997 / 1000) = 1,1122$	1,1071
S.P. 70 %	$(700 \times 1.189 / 1000) + (300 \times 0.997 / 1000) = 1,1314$	1,1249
S.P. 80 %	$(800 \times 1.189 / 1000) + (200 \times 0.997 / 1000) = 1,1506$	1,1394
S.P. 90 %	$(900 \times 1.189 / 1000) + (100 \times 0.997 / 1000) = 1,1698$	1,1568

Legenda: Cálculo da densidade teórica com base nas proporções de Cr (III) e água desmineralizada necessárias para a preparação das respetivas soluções padrão.
Densidade Cr (III): 1,189 g/cm³ a 20°C; **Densidade água:** 0,997 g/cm³ a 25°C.

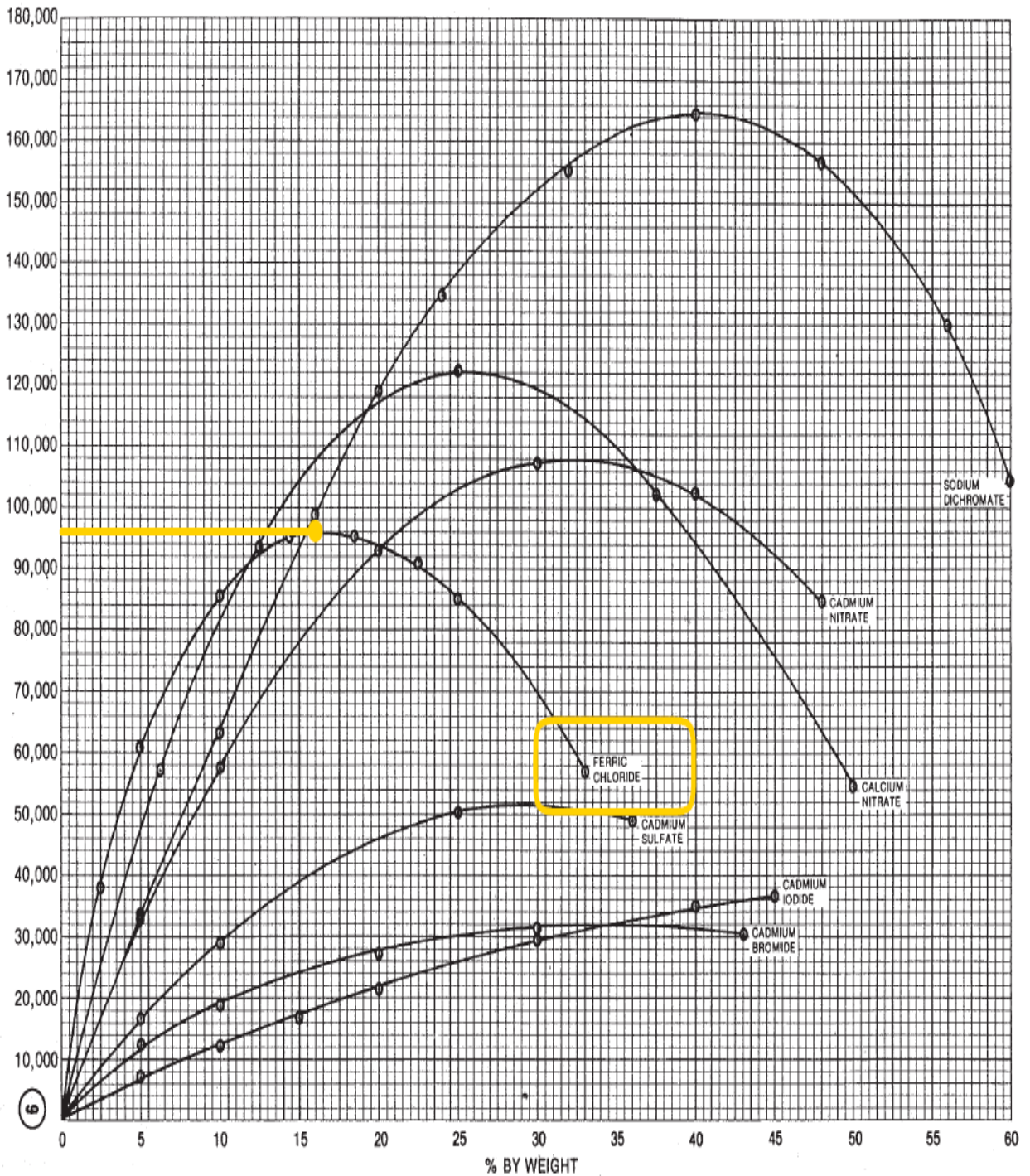
Anexo D: Base de dados de condutância da EMERSON

D.1 Base de dados de condutância para o HCl



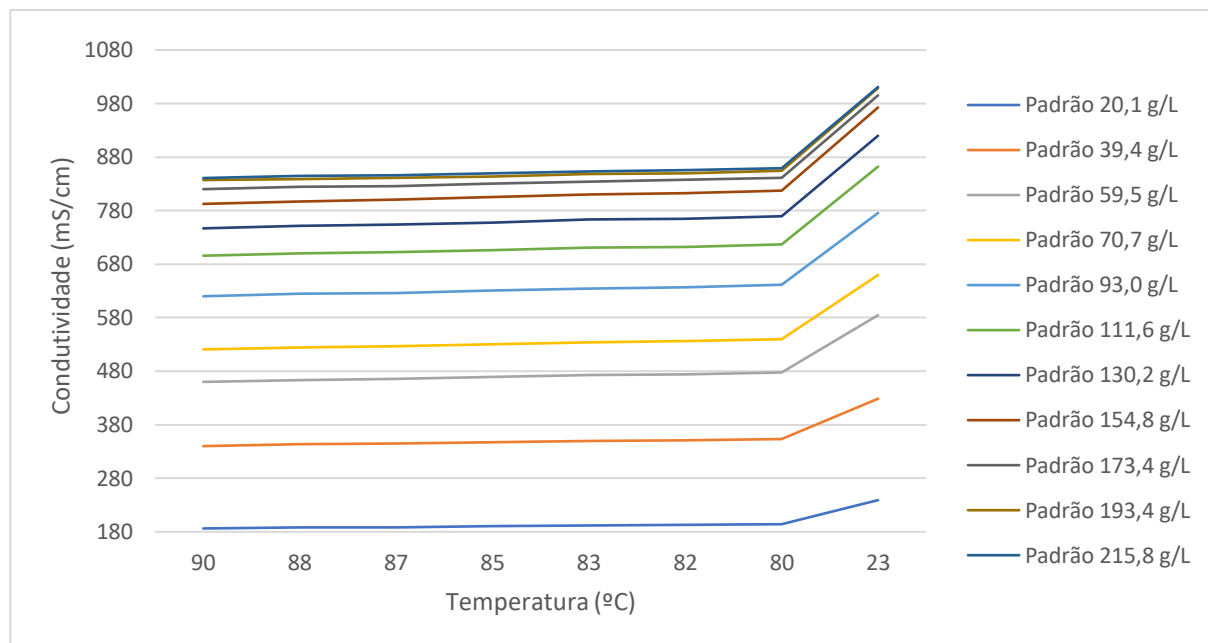
D.2 Base de dados de condutância para o Fe (II)

MICROMHOS AT 25°C



Anexo E: Resultados experimentais da linha de decapagem

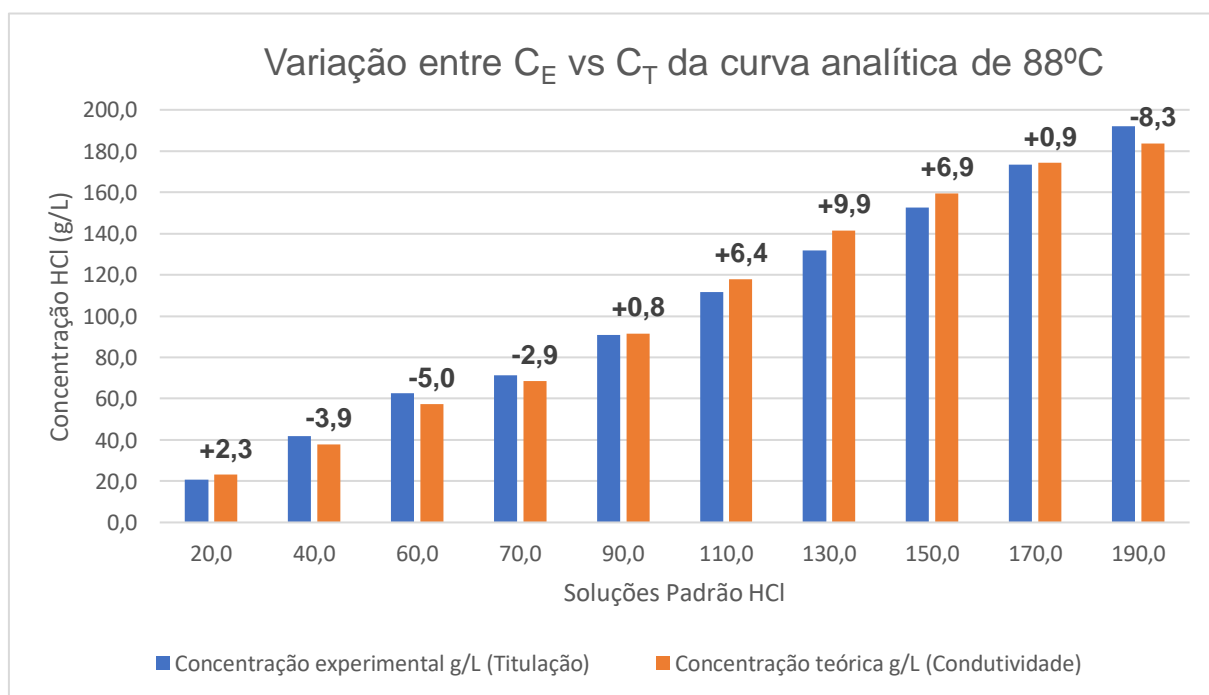
E.1 Registo das leituras de condutividade das soluções padrão de HCl com equipamento de medição da EMERSON, tendo em conta as variações de temperatura.



	90 °C	88 °C	87 °C	85 °C	83 °C	82 °C	80 °C	23 °C
Padrão 20,1 g/L	186,2	187,7	188,5	190,0	191,5	192,6	193,8	239,2
Padrão 39,4 g/L	340,0	343,2	344,7	346,9	349,7	351,4	353,7	428,6
Padrão 59,5 g/L	460,0	463,3	465,5	468,8	472,4	474,2	477,4	584,7
Padrão 70,7 g/L	520,7	524,4	526,6	530,2	534,0	536,5	539,8	659,7
Padrão 93,0 g/L	620,0	624,6	626,5	630,6	634,7	637,2	641,6	775,6
Padrão 111,6 g/L	695,8	700,2	702,4	706,5	710,7	712,3	717,3	862,2
Padrão 130,2 g/L	746,9	751,8	753,6	758,0	763,1	765,0	769,2	919,9
Padrão 154,8 g/L	792,6	797,1	801,0	805,6	810,4	813,0	817,3	972,7
Padrão 173,4 g/L	820,1	824,0	826,0	830,3	834,5	837,2	840,8	995,3
Padrão 193,4 g/L	837,2	839,4	841,5	843,3	847,9	849,9	854,7	1009,0
Padrão 215,8 g/L	840,9	844,4	846,3	850,2	853,6	855,7	859,6	1011,0

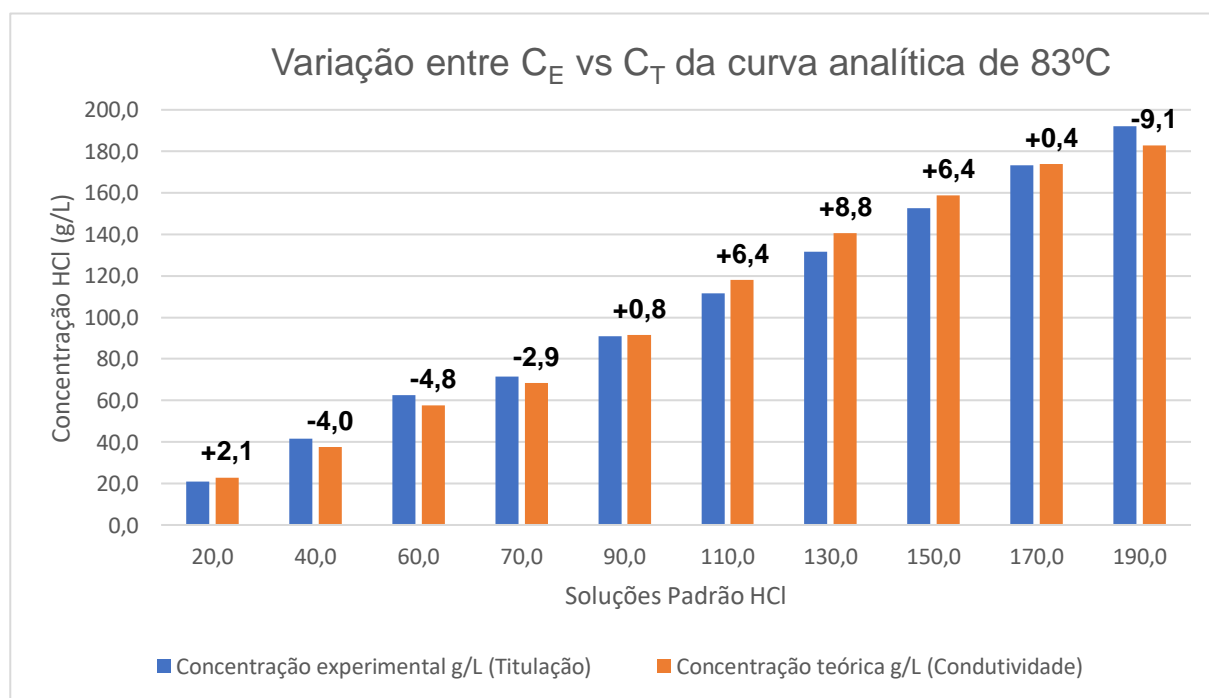
E.2 Determinação da variação (Eq. 10) entre as C_E e as C_T obtidas a partir da condutividade e correlação com a Eq. 8 da curva analítica padrão de 88°C.

Soluções padrão HCl	Concentração Experimental [C_E] (g/L)	Condutividade Experimental (mS/cm)	Concentração Teórica [C_T] (g/L)	Condutividade teórica (mS/cm)
S.P. de 20,0 g/L	20,8	153,1	23,1	125,8
S.P. de 40,0 g/L	41,7	287,1	37,8	314,2
S.P. de 60,0 g/L	62,5	400,5	57,5	423,8
S.P. de 70,0 g/L	71,4	448,0	68,5	459,8
S.P. de 90,0 g/L	90,8	526,7	91,6	524,9
S.P. de 110,0g/L	111,6	595,4	118,0	580,8
S.P. de 130,0 g/L	131,7	644,6	141,6	625,7
S.P. de 150,0 g/L	152,5	676,8	159,4	665,4
S.P. de 170,0 g/L	173,4	700,9	174,3	700,2
S.P. de 190,0 g/L	192,0	715,2	183,7	727,8



E.3 Determinação da variação (Eq. 10) entre as C_E e as C_T obtidas a partir da condutividade e correlação com a Eq. 9 da curva analítica padrão de 83°C.

Soluções padrão HCl	Concentração Experimental [C_E] (g/L)	Condutividade Experimental (mS/cm)	Concentração Teórica [C_T] (g/L)	Condutividade teórica (mS/cm)
S.P. de 20,0 g/L	20,8	156,7	22,9	130,3
S.P. de 40,0 g/L	41,7	293,4	37,7	320,7
S.P. de 60,0 g/L	62,5	409,6	57,5	431,4
S.P. de 70,0 g/L	71,4	456,4	68,5	467,9
S.P. de 90,0 g/L	90,8	536,1	91,6	533,6
S.P. de 110,0g/L	111,6	605,4	118,0	590,1
S.P. de 130,0 g/L	131,7	653,2	140,5	635,4
S.P. de 150,0 g/L	152,5	686,8	158,9	675,5
S.P. de 170,0 g/L	173,4	711,3	173,8	710,7
S.P. de 190,0 g/L	192,0	725,3	182,9	738,6



E.4 Cálculo das variações (Eq. 10) entre as C_E e as C_T segundo os métodos condutivimétricos para as amostras analisadas dos tanques de decapagem.

			C_E HCl (g/L)	Condutivid. experimental (mS/cm)	Condutivid. teórica (mS/cm)	C_T HCl (g/L)	Variação (g/L) ($C_E - C_T$)
Curva Analítica a 88,0°C	Tanque 1	A1	37,9	206,7	288,3	28,1	- 9,8
		A2	26,0	181,5	186,2	25,6	- 0,4
		A3	31,2	194,4	235,6	26,9	- 4,3
	Tanque 2	A1	93,0	418,0	531,4	61,3	- 31,7
		A2	112,3	434,4	582,5	65,1	- 47,2
		A3	120,5	492,0	601,6	80,6	- 39,9
Curva Analítica a 83,0°C	Tanque 3	A1	163,7	708,3	694,9	171,9	+ 8,2
		A2	157,0	667,9	683,5	148,3	- 8,7
		A3	153,3	682,7	677,0	156,5	+ 3,2

Anexo F: Resultados experimentais da linha de galvanização

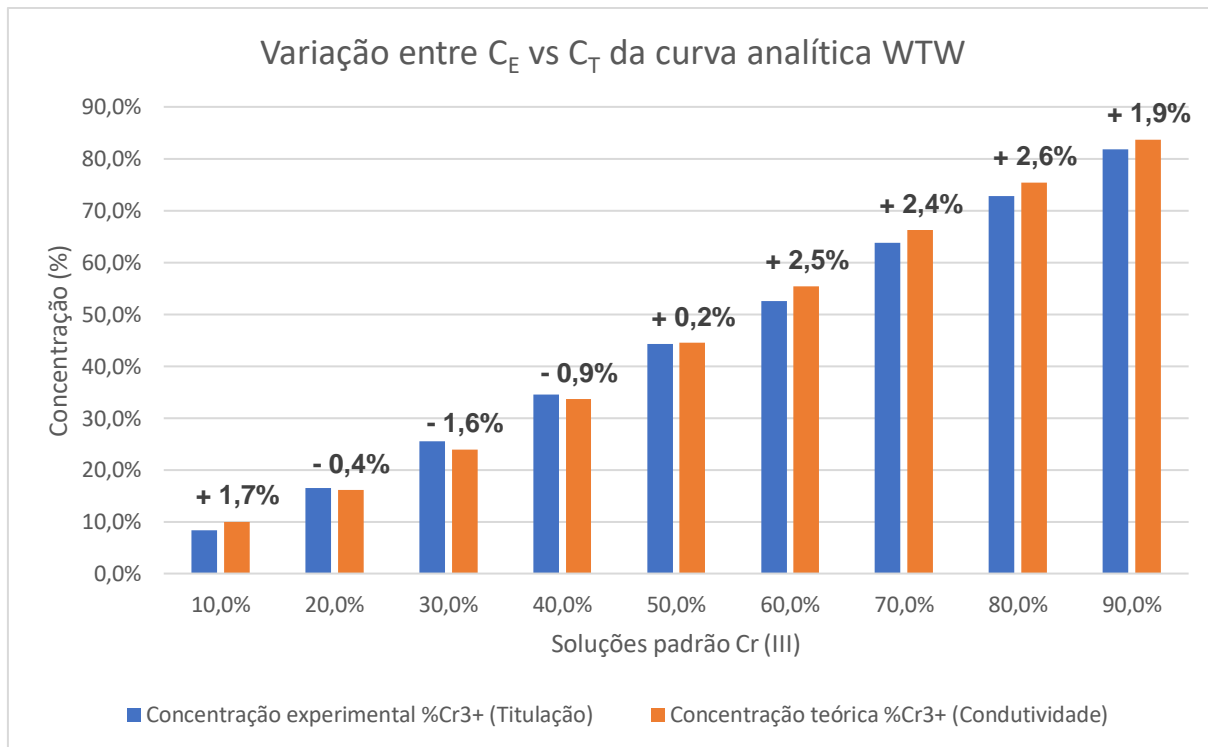
F.1 Dados recolhidos das leituras de condutividade das soluções padrão de Cr (III) com diversos equipamentos de medição à temperatura ambiente: EMERSON, HACH e WTW.

C _E Cr (III) (%)	Condutividade EMERSON		Condutividade WTW		Condutividade HACH	
	mS/cm	°C	mS/cm	°C	mS/cm	°C
S.P. 8,3 %	20,32	22,8	17,06	23,1	17,04	23,9
S.P. 16,5 %	35,33	22,7	29,40	23,1	29,14	24,1
S.P. 25,5 %	47,48	22,7	39,70	23,3	39,37	24,1
S.P. 34,5 %	57,82	23,0	48,50	23,2	47,84	24,3
S.P. 44,3 %	66,33	23,0	55,80	23,2	55,38	24,1
S.P. 52,5 %	73,34	22,8	61,50	23,3	60,93	24,1
S.P. 63,8 %	78,76	22,9	66,10	23,3	65,25	24,2
S.P. 72,8 %	82,83	22,9	69,50	23,3	69,04	24,2
S.P. 81,8 %	85,90	23,0	72,20	23,3	71,31	24,3

F.2 Determinação da variação (Eq. 10) entre as C_E e as C_T obtidas através da condutividade e correlação com a Eq. 11 da curva analítica construída com o equipamento WTW.

Curva analítica com o equipamento de medição WTW

Soluções Padrão Cr (III) (%)	C_E Cr (III) (%)	Condutividade experimental (mS/cm)	C_T Cr (III) (%)	Variação (%) [C_E] – [C_T]
S. P. de 10 %	8,3	17,06	10,0	+1,7
S. P. de 20 %	16,5	29,40	16,1	-0,4
S. P. de 30 %	25,5	39,70	23,9	-1,6
S. P. de 40 %	34,5	48,50	33,6	-0,9
S. P. de 50 %	44,3	55,80	44,5	+0,2
S. P. de 60 %	52,5	61,50	55,4	+2,5
S. P. de 70 %	63,8	66,10	66,2	+2,4
S. P. de 80 %	72,8	69,50	75,4	+2,6
S. P. de 90 %	81,8	72,20	83,7	+1,9

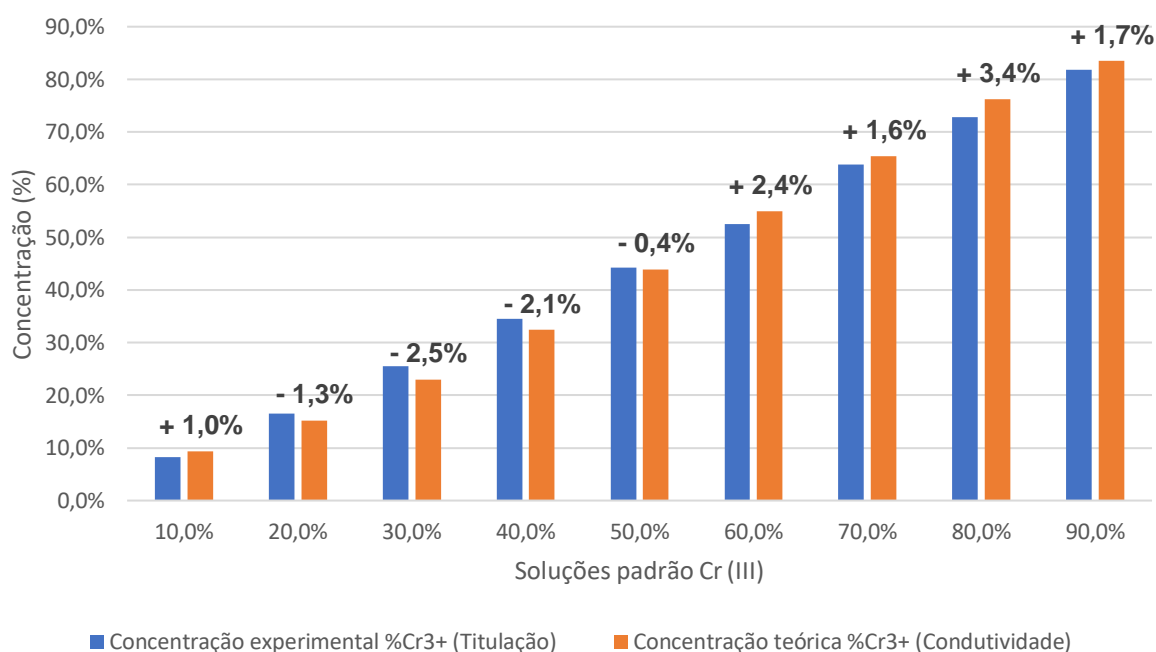


F.3 Determinação da variação (Eq. 10) entre as C_E e as C_T obtidas através da condutividade e correlação com a Eq. 12 da curva analítica construída com o equipamento HACH.

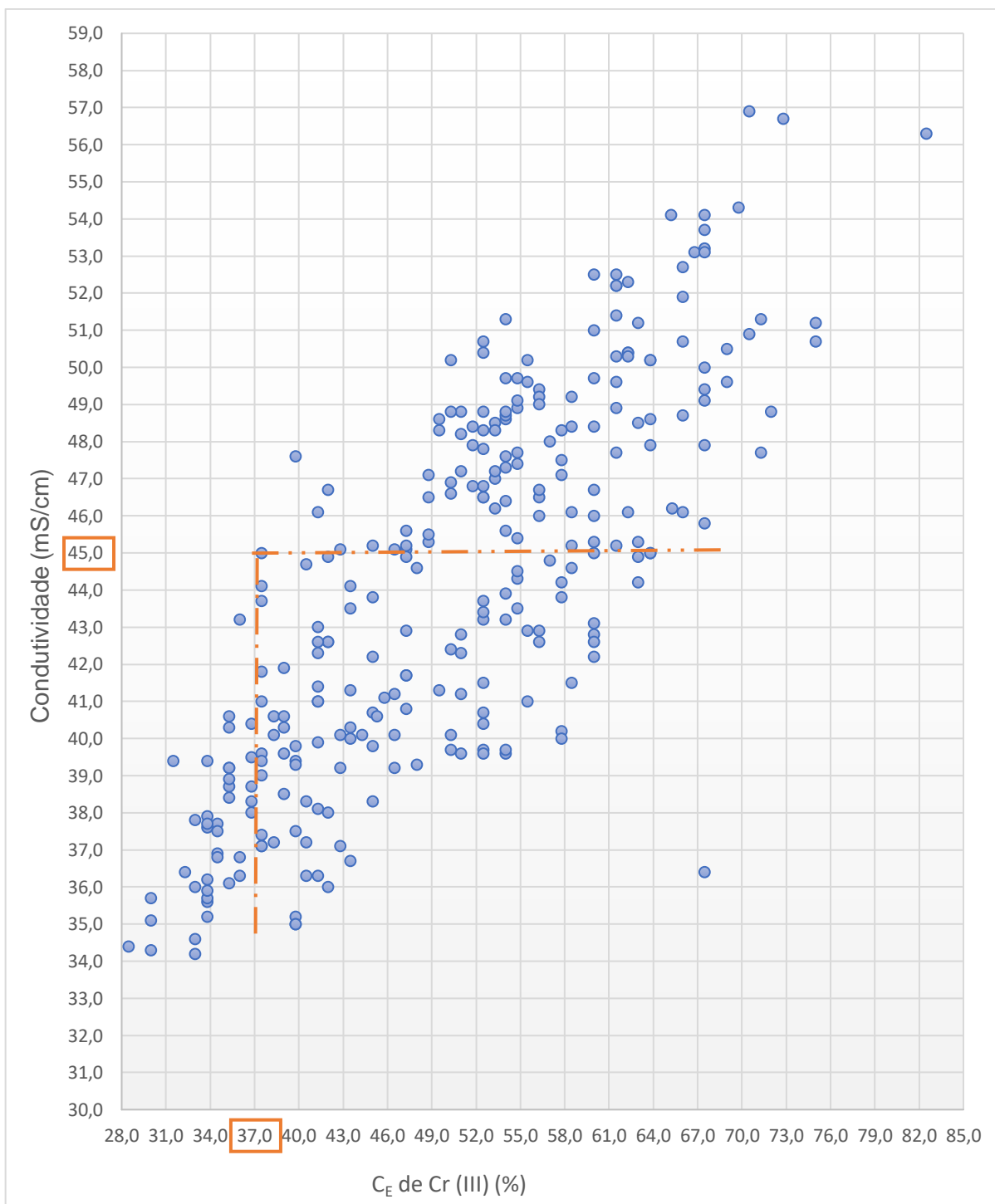
Curva analítica com o equipamento de medição HACH

Soluções Padrão Cr (III) (%)	C_E Cr (III) (%)	Condutividade experimental (mS/cm)	C_T Cr (III) (%)	Variação (%) $[C_E] - [C_T]$
S. P. de 10 %	8,3	17,04	9,3	+1,0
S. P. de 20 %	16,5	29,14	15,2	-1,3
S. P. de 30 %	25,5	39,37	23,0	-2,5
S. P. de 40 %	34,5	47,84	32,4	-2,1
S. P. de 50 %	44,3	55,38	43,9	-0,4
S. P. de 60 %	52,5	60,93	54,9	+2,4
S. P. de 70 %	63,8	65,25	65,4	+1,6
S. P. de 80 %	72,8	69,04	76,2	+3,4
S. P. de 90 %	81,8	71,31	83,5	+1,7

Variação entre C_E vs C_T da curva analítica HACH



F.4 Registos de C_E de Cr (III) e valores de condutividade medidos com o equipamento de medição WTW em duzentas e oitenta e duas amostragens do tanque de circulação.



No gráfico apresentado, os caracteres a azul representam as amostras analisadas, tendo em conta os valores de concentração de Cr (III) e as leituras de condutividade

F.5 Cálculo das variações (Eq. 10) entre as C_E e as C_T segundo os métodos condutivimétricos com os equipamentos da WTW e HACH para quinze amostras do tanque de preparação.

Amostras	C_E Cr (III) (%)	<u>Curva analítica com medições da WTW</u>		
		Condutividade experimental (mS/cm)	C_T Cr (III) (%)	Variação (%) [C_E] – [C_T]
1. 05/10, 00 h	17,3	27,00	14,7	-2,6
2. 23/10, 16 h	19,5	28,60	15,6	-3,9
3. 25/10, 16 h	21,0	29,30	16,0	-5,0
4. 14/10, 08 h	21,8	39,70	23,9	+2,2
5. 03/11, 13 h	22,5	40,10	24,3	+1,8
6. 13/10, 08 h	22,5	38,30	22,7	+0,2
7. 12/10, 08 h	22,5	38,40	22,8	+0,3
8. 10/11, 16 h	23,3	35,60	20,4	-2,8
9. 27/10, 16 h	24,0	37,50	22,0	-2,0
10. 26/10, 16 h	27,8	33,90	19,1	-8,6
11. 11/10, 08 h	29,3	44,60	28,9	-0,3
12. 10/10, 16 h	29,3	45,00	29,4	+0,1
13. 11/10, 00 h	29,3	44,70	29,0	-0,2
14. 10/10, 08 h	30,0	45,10	29,5	-0,5
15. 09/10, 16 h	45,8	57,20	47,0	+1,2

<u>Curva analítica com medições da HACH</u>				
Amostras	C_E Cr (III) (%) [CE]	Condutividade experimental (mS/cm)	C_T Cr (III) (%) [CT]	Variação (%) [CE] – [CT]
1. 05/10, 00 h	17,3	25,15	12,9	-4,4
2. 23/10, 16 h	19,5	26,55	13,7	-5,8
3. 25/10, 16 h	21,0	26,88	13,9	-7,1
4. 14/10, 08 h	21,8	34,47	18,9	-2,9
5. 03/11, 13 h	22,5	37,54	21,3	-1,2
6. 13/10, 08 h	22,5	35,64	19,8	-2,7
7. 12/10, 08 h	22,5	35,38	19,6	-2,9
8. 10/11, 16 h	23,3	32,91	17,7	-5,5
9. 27/10, 16 h	24,0	34,64	19,0	-5,0
10. 26/10, 16 h	27,8	32,46	17,4	-10,4
11. 11/10, 08 h	29,3	42,51	26,1	-3,3
12. 10/10, 16 h	29,3	42,17	25,7	-3,5
13. 11/10, 00 h	29,3	42,23	25,8	-3,5
14. 10/10, 08 h	30,0	42,27	25,8	4,2
15. 09/10, 16 h	45,8	54,48	42,3	-3,4

F.6 Cálculo das variações (Eq. 10) entre as C_E e as C_T segundo os métodos condutivimétricos com os equipamentos da WTW e HACH para quinze amostras do tanque de circulação.

Amostras	C_E Cr (III) (%) [CE]	<u>Curva analítica com medições da WTW</u>		
		Condutividade experimental (mS/cm)	C_T Cr (III) (%) [CT]	Variação (%) [CE] – [CT]
1. 23/09, 12 h	16,5	22,90	12,5	-4,0
2. 17/09, 14 h	22,5	30,20	16,6	-5,9
3. 10/11, 16 h	23,3	32,70	18,3	-5,0
4. 10/11, 20 h	25,5	36,50	21,2	-4,3
5. 30/09, 04 h	27,0	30,20	16,6	-10,4
6. 24/09, 10 h	30,0	32,70	18,3	-11,7
7. 04/11, 20 h	33,0	41,60	25,8	-7,2
8. 05/10, 20 h	36,0	43,20	27,4	-8,6
9. 06/10, 16 h	39,0	46,50	31,1	-7,9
10. 12/10, 14 h	47,0	49,10	34,4	-12,9
11. 10/10, 14 h	49,5	49,80	35,3	-14,2
12. 07/10, 22 h	53,3	52,90	39,8	-13,5
13. 11/10, 08 h	56,3	53,70	41,0	-15,2
14. 09/10, 14 h	69,0	56,30	45,4	-23,6
15. 09/10, 08 h	70,5	57,40	47,3	-23,2

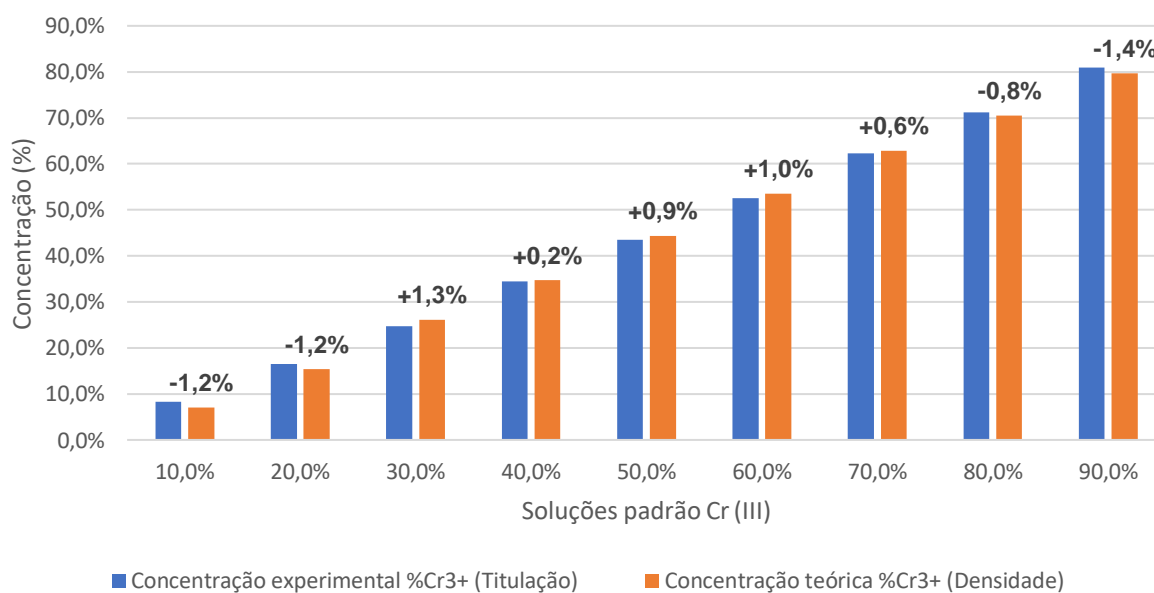
<u>Curva analítica com medições da HACH</u>				
Amostras	C_E Cr (III) (%) [CE]	Condutividade experimental (mS/cm)	C_T Cr (III) (%) [CT]	Variação (%) [CE] – [CT]
1. 23/09, 12 h	16,5	21,34	11,1	-5,4
2. 17/09, 14 h	22,5	28,34	14,7	-7,8
3. 10/11, 16 h	23,3	30,92	16,3	-6,9
4. 10/11, 20 h	25,5	35,33	19,5	-6,0
5. 30/09, 04 h	27,0	28,37	14,7	-12,3
6. 24/09, 10 h	30,0	30,52	16,1	-13,9
7. 04/11, 20 h	33,0	38,22	21,9	-11,1
8. 05/10, 20 h	36,0	40,14	23,7	-12,3
9. 06/10, 16 h	39,0	43,86	27,5	-11,5
10. 12/10, 14 h	47,0	45,41	29,3	-17,9
11. 10/10, 14 h	49,5	46,34	30,5	-19,0
12. 07/10, 22 h	53,3	49,22	34,2	-19,0
13. 11/10, 08 h	56,3	50,12	35,5	-20,8
14. 09/10, 14 h	69,0	52,38	38,9	-30,1
15. 09/10, 08 h	70,5	53,95	41,4	-29,1

F.7 Determinação da variação (Eq. 10) entre as C_E e as C_T obtidas através do cálculo da densidade (Eq. 6) e correlação com a Eq. 14 da curva analítica construída a partir dos dados recolhidos no anexo C.4

Curva analítica a partir do parâmetro de densidade

Soluções padrão Cr (III)	C_E Cr (III) (%)	Condutividade experimental (mS/cm)	C_T Cr (III) (%)	Variação [C_E] – [C_T]
S.P. de 10 %	8,3	1,0189	7,0	-1,2
S.P. de 20 %	16,5	1,0346	15,3	-1,2
S.P. de 30 %	25,5	1,0550	26,1	+1,3
S.P. de 40 %	34,5	1,0714	34,7	+0,2
S.P. de 50 %	44,3	1,0898	44,4	+0,9
S.P. de 60 %	52,5	1,1071	53,5	+1,0
S.P. de 70 %	63,8	1,1249	62,8	+0,6
S.P. de 80 %	72,8	1,1394	70,5	-0,8
S.P. de 90 %	81,8	1,1568	79,6	-1,4

Variação entre C_E vs C_T a partir da densidade



F.9 Cálculo das variações (Eq. 10) entre as C_E e as C_T segundo os métodos densimétricos (Eq. 14) e condutivimétricos (Eq. 11) para quatro amostras do tanque de preparação.

Amostras	C_E Cr (III) (%) [CE]	<u>Curva analítica densidade</u>			
		Peso da solução (g)	Densidade (g/cm ³)	C_T Cr (III) (%)	Variação (%)
				[CT]	[CE] – [CT]
1. 04/12, 08 h	23,3	26,1844	1,0474	22,0	-1,2
2. 07/12, 08 h	22,5	26,1182	1,0447	20,6	-1,9
3. 09/12, 16 h	21,0	26,1262	1,0450	20,8	-0,2
4. 10/12, 16 h	21,8	26,1177	1,0447	20,6	-1,1

Amostras	C_E Cr (III) (%) [CE]	<u>Curva analítica condutividade WTW</u>		
		Condutividade experimental (mS/cm)	C_T Cr (III) (%)	Variação (%)
			[CT]	[CE] – [CT]
1. 04/12, 08 h	23,3	37,2	21,7	-1,5
2. 07/12, 08 h	22,5	37,3	21,8	-0,7
3. 09/12, 16 h	21,0	37,1	21,7	+0,7
4. 10/12, 16h	21,8	36,7	21,3	-0,4

F.10 Cálculo das variações (Eq. 10) entre as C_E e as C_T segundo os métodos densimétricos (Eq. 14) e condutivimétricos (Eq. 11) para dezasseis amostras do tanque de circulação.

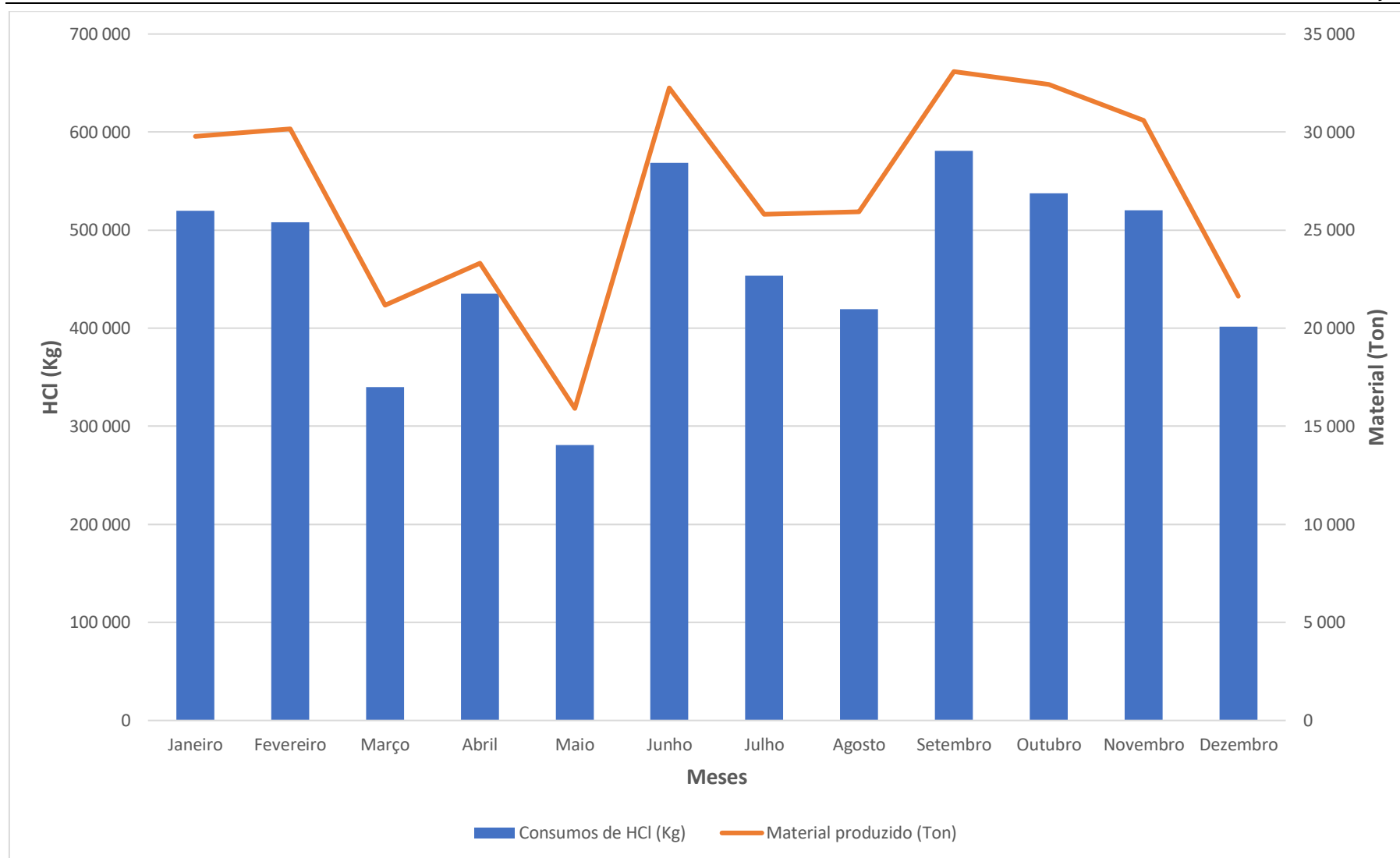
Amostras	C_E Cr (III) (%) [CE]	<u>Curva analítica densidade</u>			
		Peso da solução (g)	Densidade (g/cm ³)	C_T Cr (III) (%) [CT]	Variação (%) [CE] – [CT]
1. 04/12, 08 h	27,0	26,4931	1,0597	28,5	1,5
2. 04/12, 10 h	26,3	26,4356	1,0574	27,3	1,1
3. 04/12, 12 h	31,5	26,7362	1,0694	33,7	2,2
4. 04/12, 14 h	29,3	26,6337	1,0653	31,5	2,2
5. 07/12, 08 h	40,5	27,2641	1,0906	44,8	4,3
6. 07/12, 10 h	42,8	27,4516	1,0981	48,7	6,0
7. 07/12, 12 h	36,8	27,0785	1,0831	40,9	4,1
8. 07/12, 14 h	33,8	26,9137	1,0765	37,4	3,6
9. 09/12, 16 h	43,5	27,4695	1,0988	49,1	5,6
10. 09/12, 18 h	46,5	27,6356	1,1054	52,6	6,1
11. 09/12, 20 h	48,0	27,7512	1,1100	55,0	7,0
12. 09/12, 22 h	48,0	27,7002	1,1080	54,0	6,0
13. 10/12, 16 h	38,3	27,1394	1,0856	42,1	3,9
14. 10/12, 18 h	39,8	27,2244	1,0890	43,9	4,2
15. 10/12, 20 h	39,0	27,1811	1,0872	43,0	4,0
16. 10/10, 22 h	38,3	27,1614	1,0865	42,6	4,4

Amostras	C _E Cr (III) (%) [CE]	Curva analítica condutividade WTW		
		Condutividade experimental (mS/cm)	C _T Cr (III) (%) [CT]	Variação (%) [CE] – [CT]
1. 04/12, 08 h	27,0	37,1	21,7	-5,3
2. 04/12, 10 h	26,3	36,6	21,2	-5,0
3. 04/12, 12 h	31,5	40,9	25,1	-6,4
4. 04/12, 14 h	29,3	39,4	23,7	-5,6
5. 07/12, 08 h	40,5	44,8	29,1	-11,4
6. 07/12, 10 h	42,8	47,6	32,4	-10,3
7. 07/12, 12 h	36,8	42,8	27,0	-9,8
8. 07/12, 14 h	33,8	40,1	24,3	-9,4
9. 09/12, 16 h	43,5	47,9	32,8	-10,7
10. 09/12, 18 h	46,5	50,1	35,7	-10,8
11. 09/12, 20 h	48,0	49,8	35,3	-12,7
12. 09/12, 22 h	48,0	48,7	33,9	-14,1
13. 10/12, 16 h	38,3	42,9	27,1	-11,2
14. 10/12, 18 h	39,8	45,4	29,8	-9,9
15. 10/12, 20 h	39,0	44,2	28,5	-10,5
16. 10/10, 22 h	38,3	43,6	27,8	-10,4

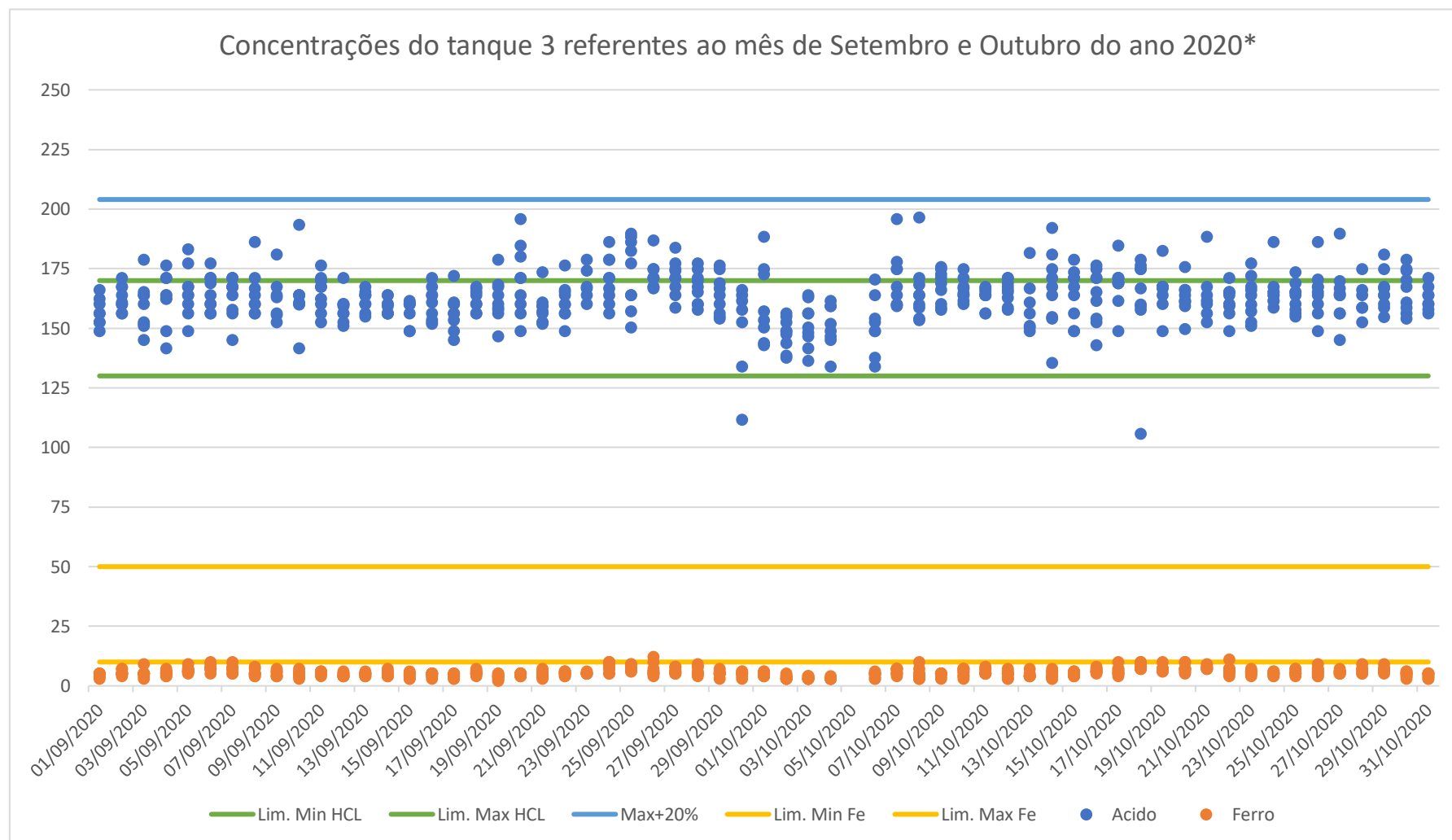
Anexo G: Avaliação económica para as linhas de decapagem e galvanização

G.1 Balanço dos consumos registados de HCl na linha de decapagem no ano de 2020

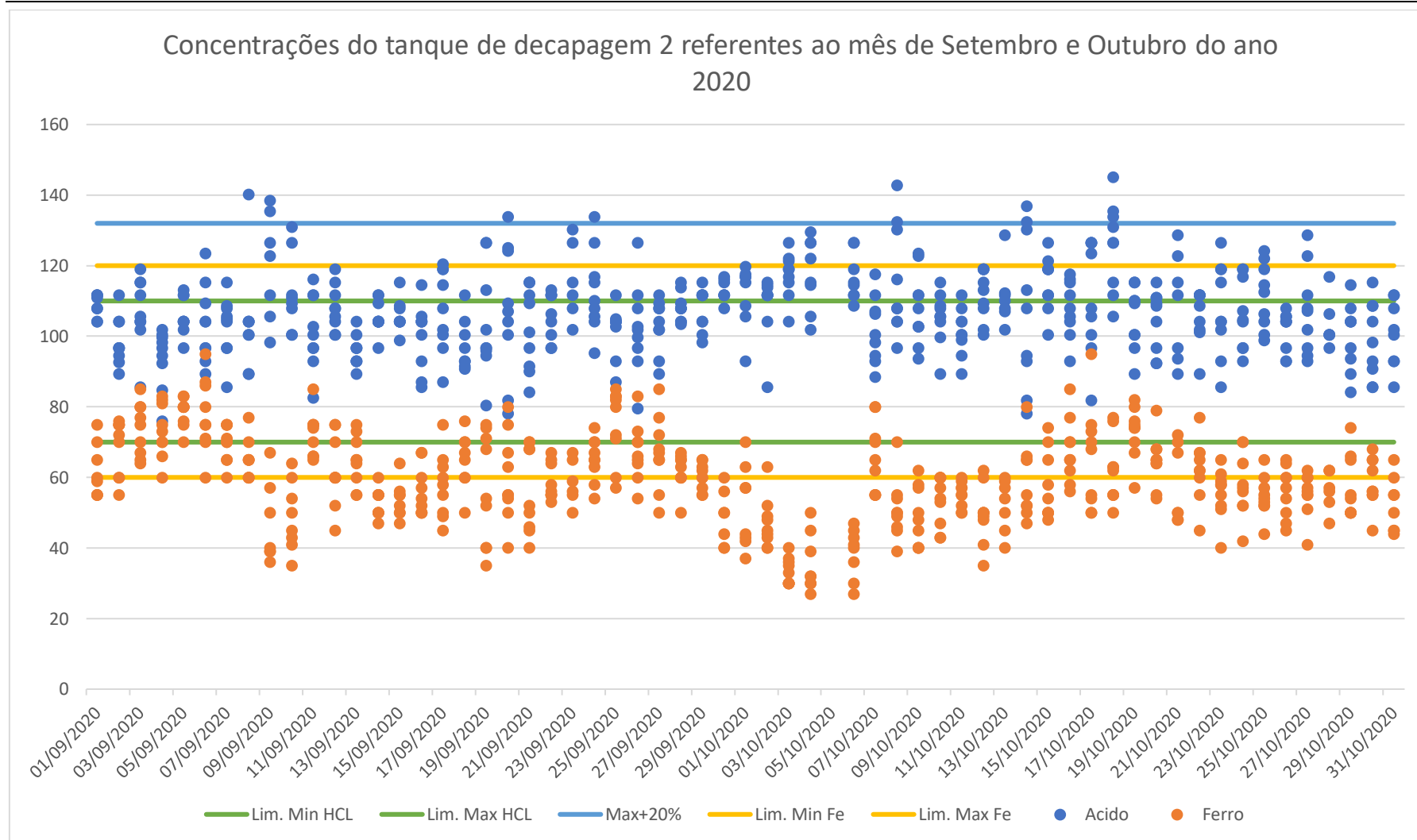
Balanço dos consumos de HCl 2020							
MÊS	Consumos HCl [Kg]	Consumos água (L)	Custo de 1 Ton HCl [€]	Custo HCl [Kg]	Produção material [Ton]	Consumo específico de HCl [Kg/Ton]	Custo específico de HCl [€ Kg/Ton]
Janeiro	519 761	652 640	74,00 €	38 462,31 €	29 781	17,45	1,29 €
Fevereiro	507 957	645 741	74,00 €	37 588,82 €	30 173	16,83	1,25 €
Março	339 990	487 219	74,00 €	25 159,26 €	21 185	16,05	1,19 €
Abril	435 122	590 251	74,00 €	32 199,03 €	23 320	18,66	1,38 €
Maio	280 720	365 137	74,00 €	20 773,28 €	15 909	17,65	1,31 €
Junho	568 834	824 921	74,00 €	42 093,75 €	32 250	17,64	1,31 €
Julho	453 445	702 031	74,00 €	33 554,95 €	25 809	17,57	1,30 €
Agosto	419 334	621 092	74,00 €	31 030,72 €	25 940	16,17	1,20 €
Setembro	580 928	783 845	74,00 €	42 988,71 €	33 086	17,56	1,30 €
Outubro	537 354	808 473	74,00 €	39 764,19 €	32 437	16,57	1,23 €
Novembro	520 024	743 086	74,00 €	38 481,78 €	30 609	16,99	1,26 €
Dezembro	401 442	542 234	74,00 €	29 706,71 €	21 639	18,55	1,37 €
Acumulado	5 564 912	7 766 670	74,00 €	411 803,49 €	322 138	17,31	1,28 €



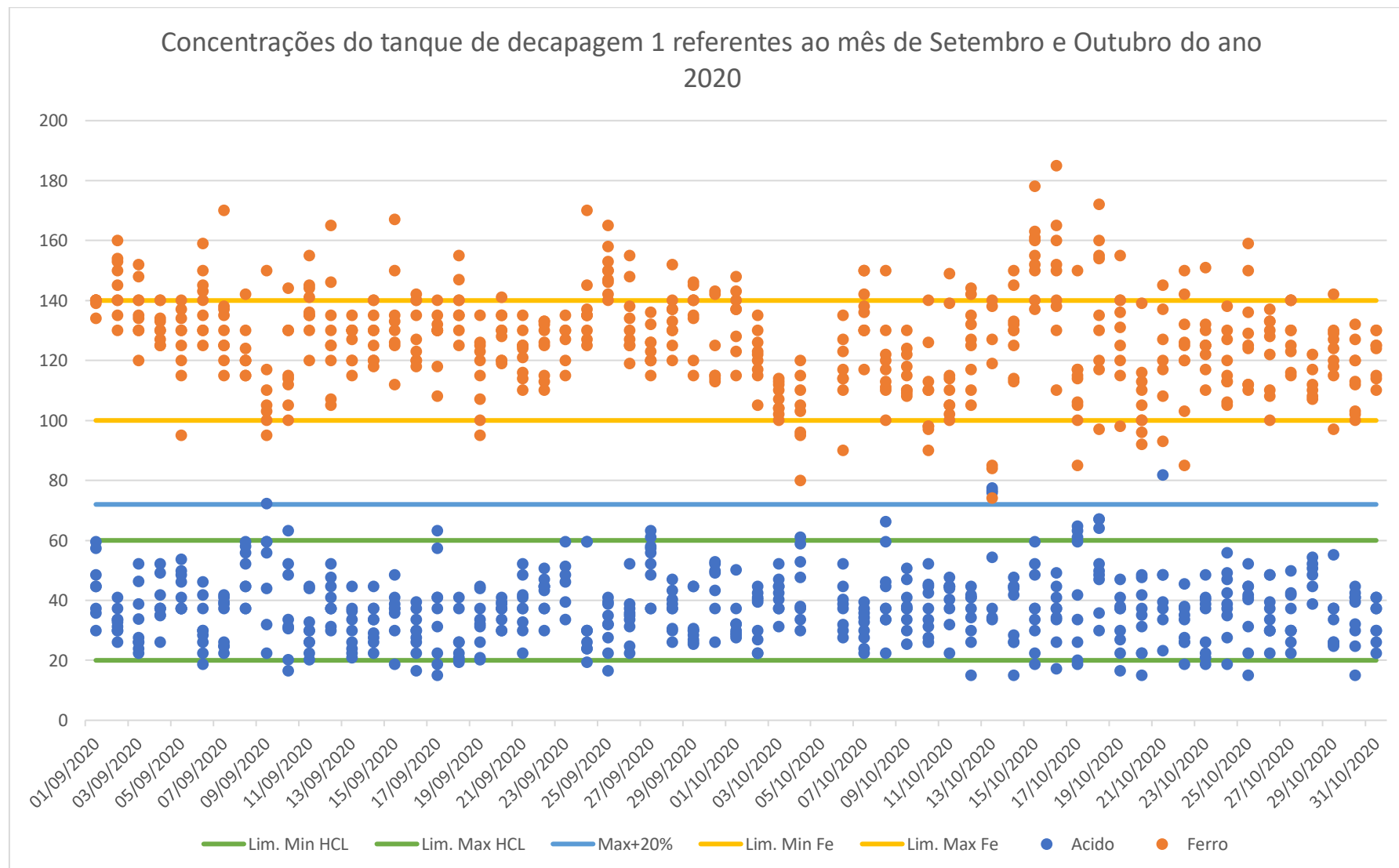
G.2 Balanço dos consumos registados de HCl nos tanques de decapagem nos meses de Setembro e Outubro do ano 2020



*Legenda: Lim. Min. HCL: 130 g/L; Lim. Max. HCL: 204 g/L; Máx. +20 %: 204 g/L; Lim. Min. Fe (II): 10 g/L; Lim. Max Fe (II): 50 g/L.



*Legenda: Lim. Min. HCl: 70 g/L; Lim. Max. HCl: 110 g/L; Máx. +20 %: 132 g/L; Lim. Min. Fe (II): 60 g/L; Lim. Max Fe (II): 120 g/L.



*Legenda: Lim. Min. HCl: 20 g/L; Lim. Max. HCl: 60 g/L; Máx. +20 %: 72 g/L; Lim. Min. Fe (II): 100 g/L; Lim. Max Fe (II): 140 g/L.

G.3 Balanço económico da redução dos consumos de HCl no ano 2020

Balanço Económico linha de decapagem 2020

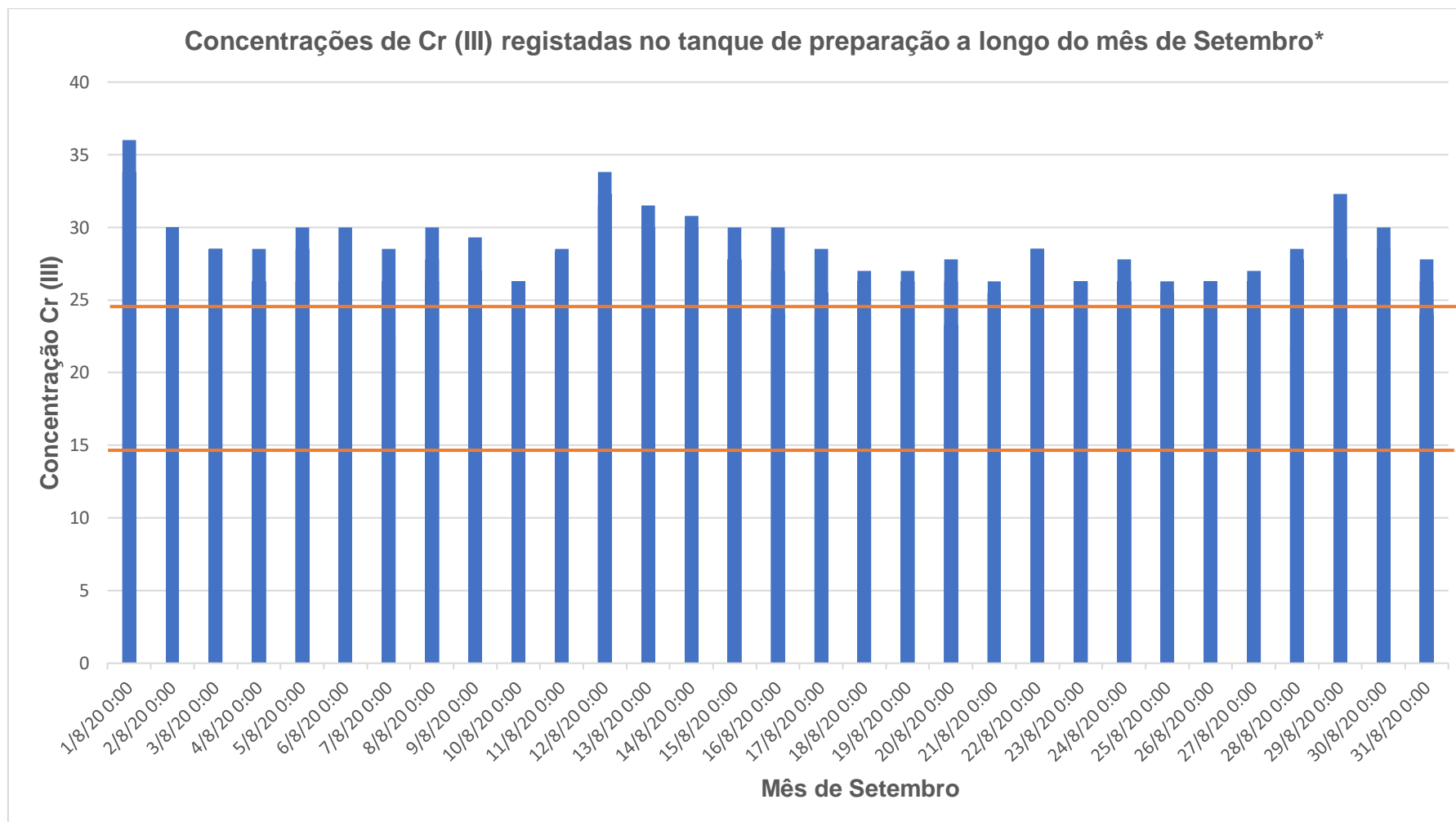
Mês	Consumos HCl [Kg]	Redução dos consumos HCl em 2,0 % [Kg]	Custo HCl por Ton [€]	Custo HCl economizado [€]
Janeiro	519 761	10 395	74,00 €	769,60 €
Fevereiro	507 957	10 159	74,00 €	751,84 €
Março	339 990	6 800	74,00 €	503,20 €
Abril	435 122	8 702	74,00 €	643,80 €
Maio	280 720	5 614	74,00 €	415,14 €
Junho	568 834	11 377	74,00 €	842,12 €
Julho	453 445	9 069	74,00 €	671,18 €
Agosto	419 334	8 387	74,00 €	620,86 €
Setembro	580 928	11 619	74,00 €	859,88 €
Outubro	537 354	10 747	74,00 €	795,50 €
Novembro	520 024	10 400	74,00 €	769,60 €
Dezembro	401 442	8 029	74,00 €	594,22 €
Acumulado	5 564 912	111 298	74,00 €	8 236,94 €

G.4 Balanço dos consumos registados de Cr (III) na linha de galvanização no ano de 2020

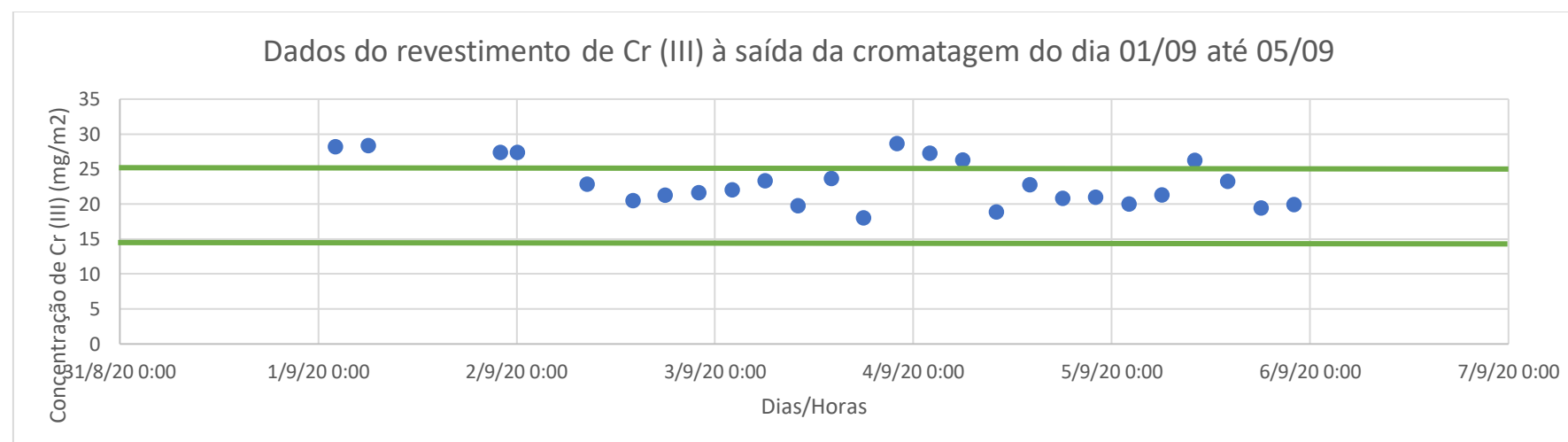
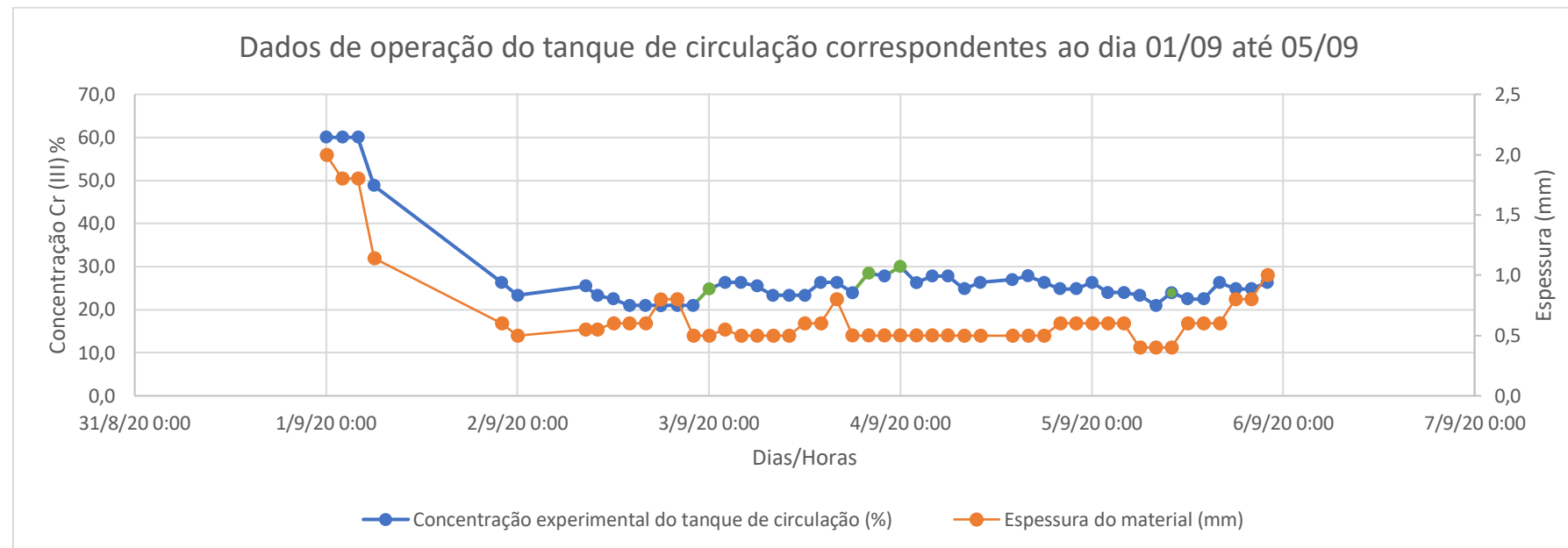
Balanço consumos de Cr (III) em 2020							
Mês	Consumos Cr(III) (L)	Consumos H ₂ O (L)	Custo de Cr (III) por 1L [€]	Custo de Cr (III) [€]	Área Processada por m ² /10 ³	Consumo Cr (III) / [m ² /10 ³]	Gasto por 1 m ² /10 ³
Janeiro	3885	7650	3,675 €	14 275,43 €	3394,97	1,14	4,20 €
Fevereiro	3060	7395	3,675 €	11 243,97 €	3158,67	0,97	3,56 €
Março	3235	7650	3,675 €	11 887,01 €	3509,24	0,92	3,39 €
Abril	3350	6890	3,675 €	12 309,58 €	3445,57	0,97	3,57 €
Maio	2020	4314	3,591 €	7 254,43 €	2010,28	1,00	3,61 €
Junho	2925	5733	3,591 €	10 504,55 €	2860,63	1,02	3,67 €
Julho	3295	6935	3,579 €	11 794,12 €	3383,02	0,97	3,49 €
Agosto	3870	8250	3,579 €	13 852,28 €	3792,56	1,02	3,65 €
Setembro	3260	8024	3,579 €	11 668,84 €	3414,87	0,95	3,42 €
Outubro	3073	5750	3,579 €	10 999,50 €	3328,14	0,92	3,30 €
Novembro	2945	7100	3,470 €	10 219,15 €	3253,56	0,91	3,14 €
Dezembro	2905	5570	3,470 €	10 080,35 €	3223,50	0,90	3,13 €
Acumulado	37823	81261	3,5949 €	136 089,20 €	38775,01	0,98	3,51 €



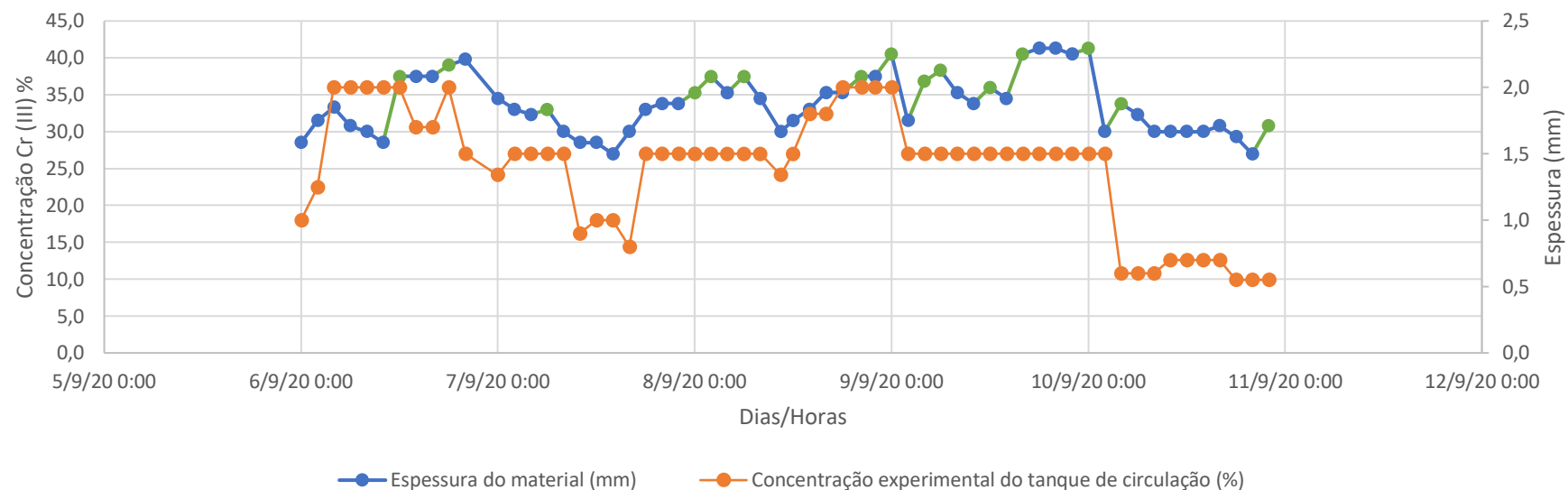
G.5 Balanço dos consumos registados de Cr (III) nos tanques de preparação e circulação da cromatagem no mês de Setembro de 2020



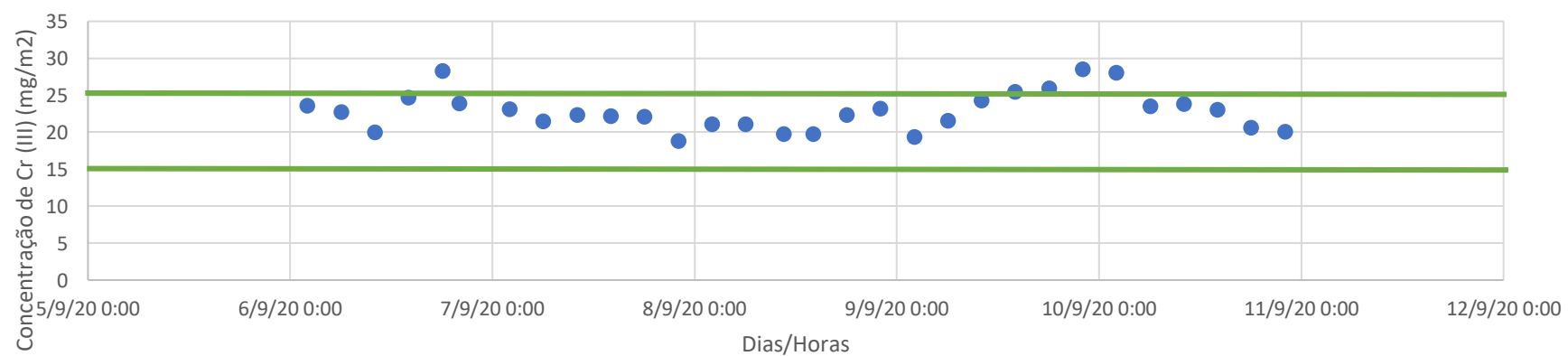
* Concentração média no mês de Setembro: 22,00 %.



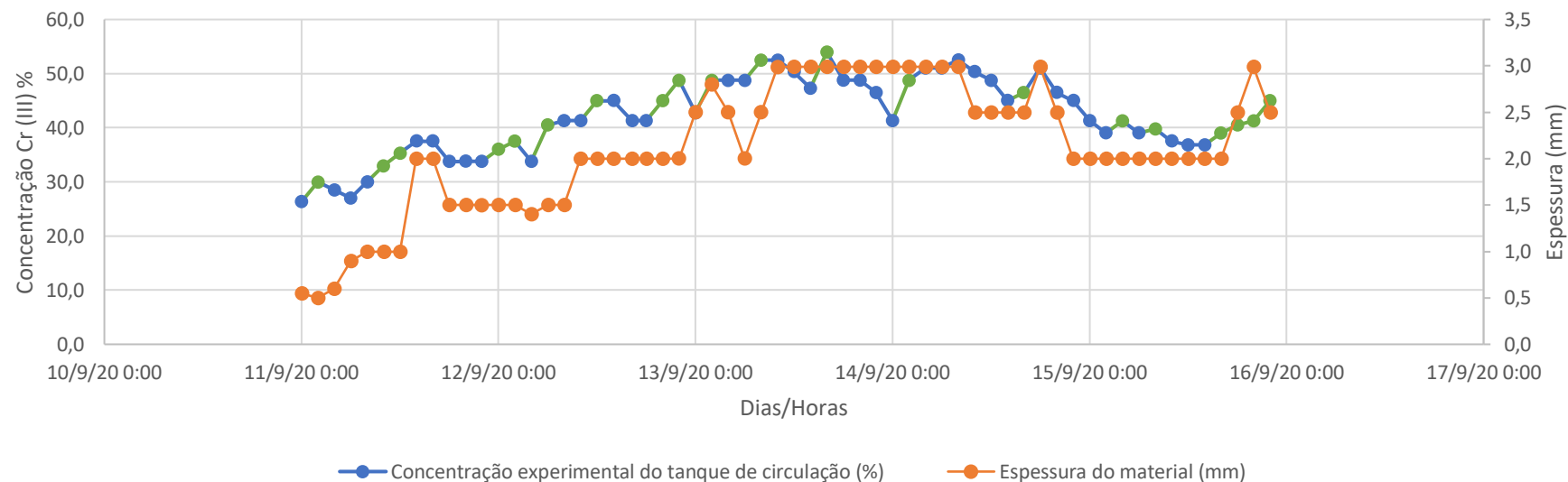
Condições de operação do tanque de circulação correspondente ao dia 06/09 até 10/09



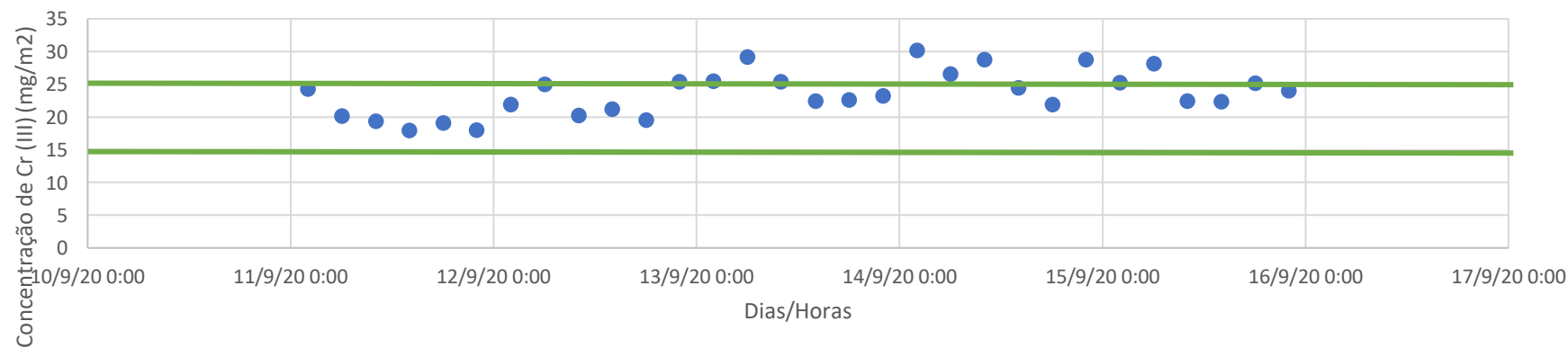
Dados do revestimento de Cr (III) no material à saída da cromatagem do dia 06/09 até 10/09



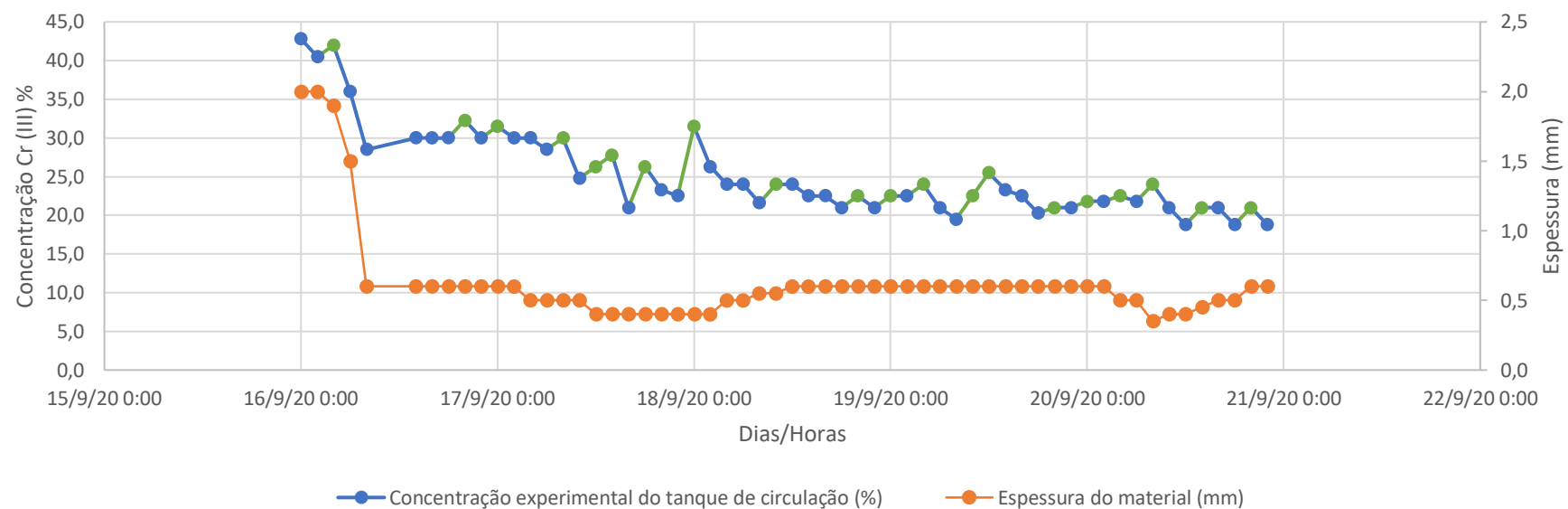
Condições de operação do tanque de circulação correspondente ao dia 11/09 até 15/09

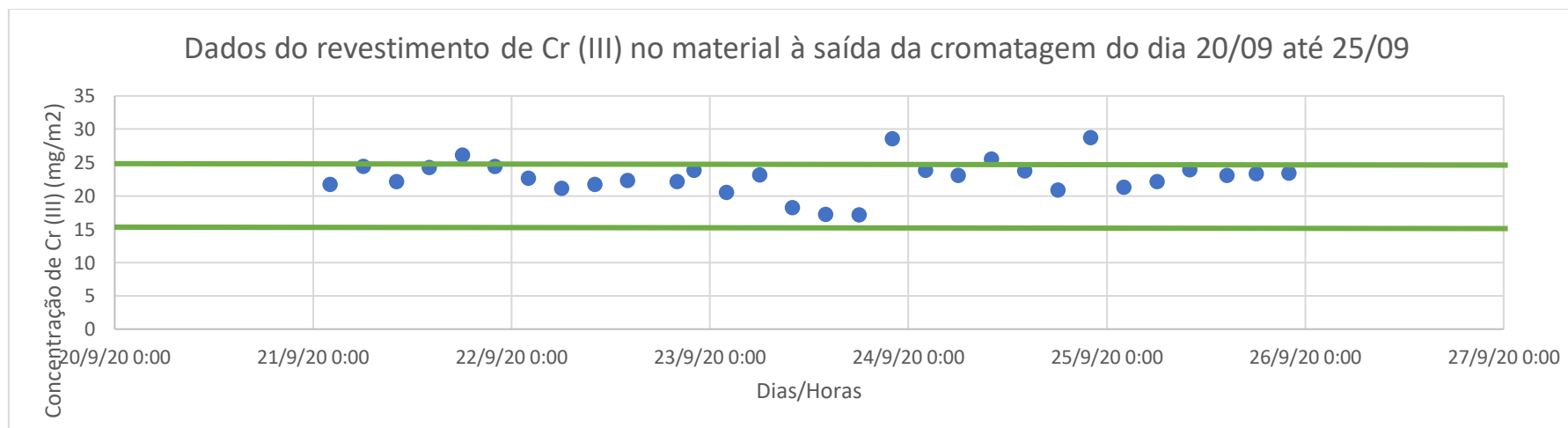
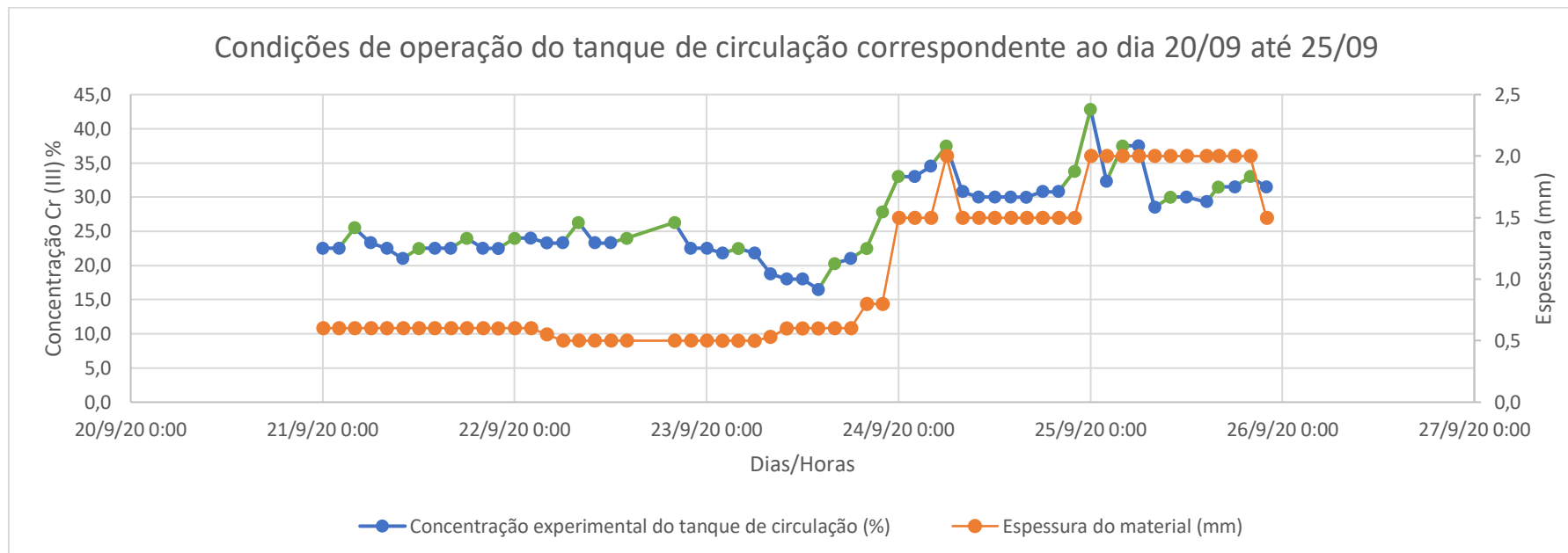


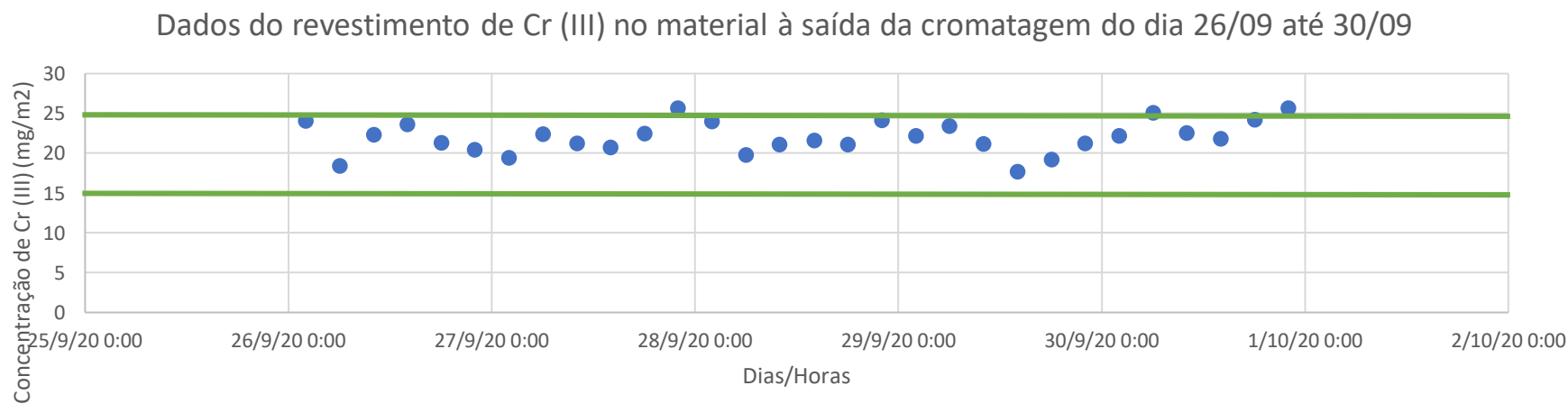
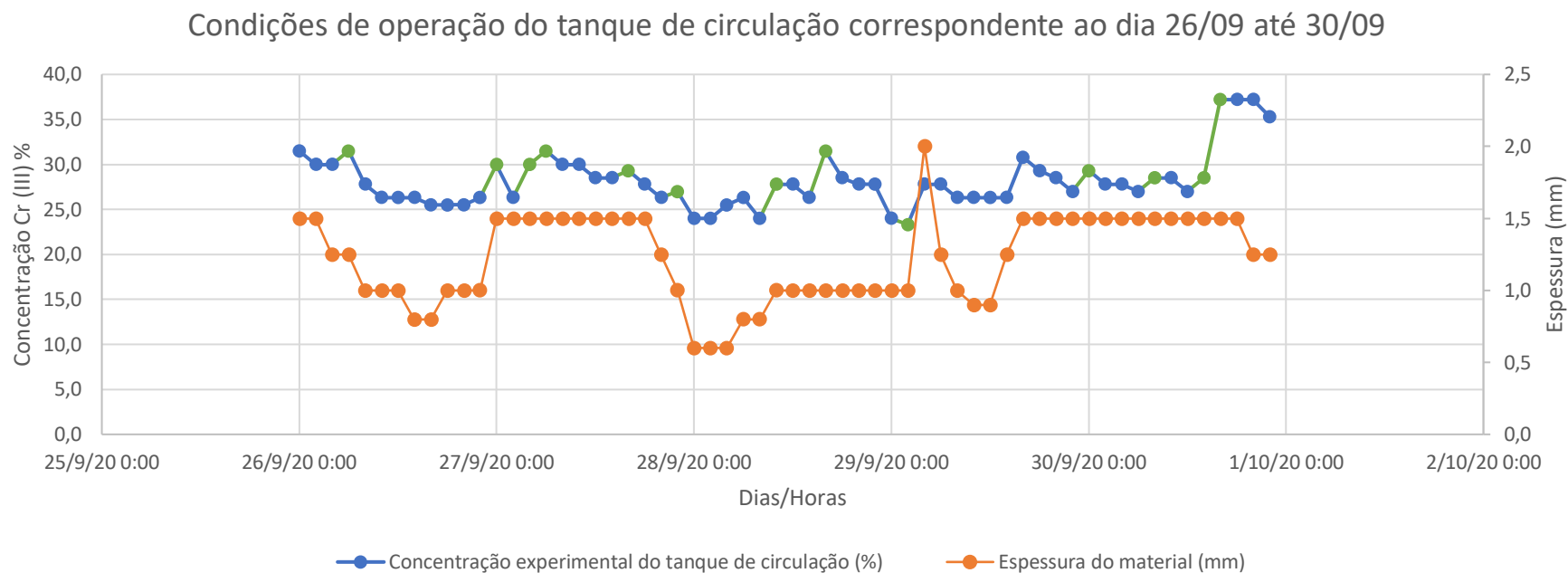
Dados do revestimento de Cr (III) no material à saída da cromatagem do dia 11/09 até 15/09



Condições de operação do tanque de circulação correspondente ao dia 16/09 até 20/09







G.6 Cálculo das quantidades de passivante consumidas em excesso nas situações identificadas através da diferença entre as concentrações de Cr (III) no período anterior e no período posterior (irregular).

Dia/Hora do mês	C_E de Cr (III) anterior ao ajuste (%)	C_E de Cr (III) posterior ao ajuste (%)	Assumindo que o Tanque operava com ±70 L, consumiu-se excesso (L):
03/09, 00 h	21,0	24,8	2,7
03/09, 20 h	24,0	28,5	3,2
04/09, 00 h	27,8	30,0	1,5
06/09, 12 h	28,5	37,5	6,3
06/09, 18 h	37,5	39,0	1,1
07/09, 06 h	32,3	33,0	0,5
08/09, 00 h	33,8	35,3	1,1
08/09, 02 h	35,3	37,5	1,5
08/09, 06 h	35,3	37,5	1,5
08/09, 20 h	35,3	37,5	1,5
09/09, 00 h	37,5	40,5	2,1
09/09, 04 h	31,5	36,8	3,7
09/09, 06 h	36,8	38,3	1,1
09/09, 12 h	33,8	36,0	1,5
09/09, 16 h	34,5	40,5	4,2
10/09, 00 h	40,5	41,3	0,6
10/09, 04 h	30,0	33,8	2,7
10/09, 22 h	27,0	30,8	2,7
11/09, 02 h	26,3	30,0	2,6
11/09, 10 h	30,0	33,0	2,1
11/09, 12 h	33,0	35,3	1,6
12/09, 00 h	33,8	36,0	1,5
12/09, 02 h	36,0	37,5	1,1
12/09, 06 h	33,8	40,5	4,7
12/09, 12 h	41,3	45,0	2,6
12/09, 20 h	41,3	45,0	2,6
12/09, 22 h	45,0	48,8	2,7
13/09, 00 h	48,8	52,5	2,6
13/09, 02 h	42,8	48,8	4,2
13/09, 04 h	48,8	51,0	1,5
14/09, 02 h	41,3	48,8	5,3
14/09, 16 h	45,0	46,5	1,1
14/09, 18 h	46,5	51,0	3,2
15/09, 04 h	39,0	41,3	1,6
15/09, 16 h	36,8	39,0	1,5

15/09, 18 h	39,0	40,5	1,1
15/09, 20 h	40,5	41,3	0,6
15/09, 22 h	41,3	45,0	2,6
16/09, 04 h	40,5	42,0	1,1
16/09, 20 h	30,0	32,3	1,6
17/09, 00 h	30,0	31,5	1,1
17/09, 08 h	28,5	30,0	1,1
17/09, 12 h	24,8	26,3	1,1
17/09, 14 h	26,3	27,8	1,1
17/09, 18 h	21,0	26,3	3,7
18/09, 00 h	22,5	31,5	6,3
18/09, 10 h	21,6	24,0	1,7
18/09, 20 h	21,0	22,5	1,1
19/09, 00 h	21,0	22,5	1,1
19/09, 04 h	22,5	24,0	1,1
19/09, 10 h	19,5	22,5	2,1
19/09, 12 h	22,5	25,5	2,1
19/09, 20 h	20,3	21,0	0,5
20/09, 00 h	21,0	21,8	0,6
20/09, 04 h	21,8	22,5	0,5
20/09, 08 h	21,8	24,0	1,5
20/09, 14 h	18,8	21,0	1,5
20/09, 20 h	18,8	21,0	1,5
21/09, 04 h	22,5	25,5	2,1
21/09, 12 h	21,0	22,5	1,1
21/09, 18 h	22,5	24,0	1,1
22/09, 00 h	22,5	24,0	1,1
22/09, 08 h	23,3	26,3	2,1
22/09, 14 h	23,3	24,0	0,5
22/09, 20 h	24,0	26,3	1,6
23/09, 04 h	21,8	22,5	0,5
23/09, 16 h	16,5	20,3	2,7
23/09, 20 h	21,0	22,5	1,1
23/09, 22 h	22,5	27,8	3,7
24/09, 00 h	27,8	33,0	3,6
24/09, 06 h	34,5	37,5	2,1
24/09, 22 h	30,8	33,8	2,1
25/09, 00 h	33,8	42,8	6,3
25/09, 04 h	32,3	37,5	3,6
25/09, 10 h	28,5	30,0	1,1
25/09, 16 h	29,3	31,5	1,5
25/09, 20 h	31,5	33,0	1,1
26/09, 06 h	30,0	31,5	1,1

27/09, 00 h	26,3	30,0	2,6
27/09, 04 h	26,3	30,0	2,6
27/09, 06 h	30,0	31,5	1,1
27/09, 16 h	28,5	29,3	0,6
27/09, 22 h	26,3	27,0	0,5
28/09, 10 h	24,0	27,8	2,7
28/09, 16 h	26,3	31,5	3,6
29/09, 04 h	23,3	27,8	3,2
30/09, 08 h	27,0	28,5	1,1
30/09, 14 h	27,0	28,5	1,1
			176,6
Total de Cr (III) consumido em excesso no mês de Setembro.			

G.7 Balanço económico da redução dos consumos de Cr (III) no ano 2020

Balanço Económico linha de galvanização 2020

Mês	Consumos Cr (III) [L]	Redução dos consumos Cr (III) em 4,0% [L]	Custo Cr (III) por L [€]	Custo Cr (III) economizado [€]
Janeiro	3885	155,4	3,675 €	571,10
Fevereiro	3060	122,4	3,675 €	449,82
Março	3235	129,4	3,675 €	475,55
Abril	3350	134,0	3,675 €	492,45
Maio	2020	80,8	3,591 €	290,15
Junho	2925	117,0	3,591 €	420,15
Julho	3295	131,8	3,579 €	471,71
Agosto	3870	154,8	3,579 €	554,03
Setembro	3260	130,4	3,579 €	466,70
Outubro	3073	122,9	3,579 €	439,86
Novembro	2945	117,8	3,470 €	408,77
Dezembro	2905	116,2	3,470 €	403,21
Acumulado	37823	1512,9	3,5949 €	5443,50 €

G.8 Balanço económico dos consumos dos principais reagentes utilizados em laboratório para a determinação das concentrações de HCl, Fe (II) e Cr (III) através de análises volumétricas

Ensaio Laboratoriais realizados quatro e três vezes por turno por ano

	Principais soluções das titulações	Quantidades Consumidas c/ensaios x4 e x3 vez por turno por ano	Preparação para 1L de solução	Quantidades de reagentes gastos /ano com os ensaios	Custos /ano*
[HCl]	Carbonato de sódio 1,02N	120 L	54,1 g de carbonato sódio	6,5 Kg	136,50 €
	Dicromato de potássio 0,8953 N	60 L	43,8979 g de dicromato potássio	2,6 Kg	76,50 €
[Fe (II)]	Sulfato de manganês 10 %	120 L	100 mL ácido sulfúrico (95-97%)	12 L	66,60 €
			100 mL ácido ortofosfórico (85%)	12 L	141,48 €
			10 g sulfato de manganês	1,2 Kg	37,73 €
[Cr (III)]	Difenilamina sulfonato de bário	20L	1000 mL ácido sulfúrico (95-97%)	20 L	111,00 €
			2 g difenilamina sulfonato de bário	40 g	235,60 €
	Hidróxido de sódio 1N	60 L	40 g hidróxido de sódio	2,4 Kg	20,28 €
	Total: 825,69 €				

*Legenda: 21,00 €/Kg carbonato de sódio; 30,60 €/Kg dicromato de sódio; 5,55 €/L ácido sulfúrico; 11,79 €/L ácido ortofosfórico; 31,44 €/Kg sulfato de manganês; 5,89 €/g difenilamina sulfonato de bário; 8,45 €/Kg hidróxido de sódio.

Ensaio Laboratoriais realizados apenas uma vez por turno por ano

	Principais soluções das titulações	Quantidades Consumidas c/ensaios x1 vez por turno por ano	Preparação para 1L de solução	Quantidades de reagentes gastos /ano com os ensaios	Custos /ano*
[HCl]	Carbonato de sódio 1,02N	40 L	54,1 g carbonato de sódio	2,2 Kg	46,20 €
	Dicromato de potássio 0,8953 N	20 L	43,8979 g de dicromato potássio	0,87 Kg	26,62 €
[Fe (II)]	Sulfato de manganês 10 %	40 L	100 mL ácido sulfúrico (95-97%)	4 L	22,20 €
			100 mL ácido ortofosfórico (85%)	4 L	47,16 €
			10 g sulfato de manganês	0,4 Kg	12,58 €
	Difenilamina sulfonato de bário	6,7 L	1000 mL ácido sulfúrico (95-97%)	6,7 L	37,19 €
2 g difenilamina sulfonato de bário			13,3 g	78,34 €	
[Cr (III)]	Hidróxido de sódio 1N	18,95 L	40 g hidróxido de sódio	0,76 Kg	6,42 €
	Total: 276,71 €				

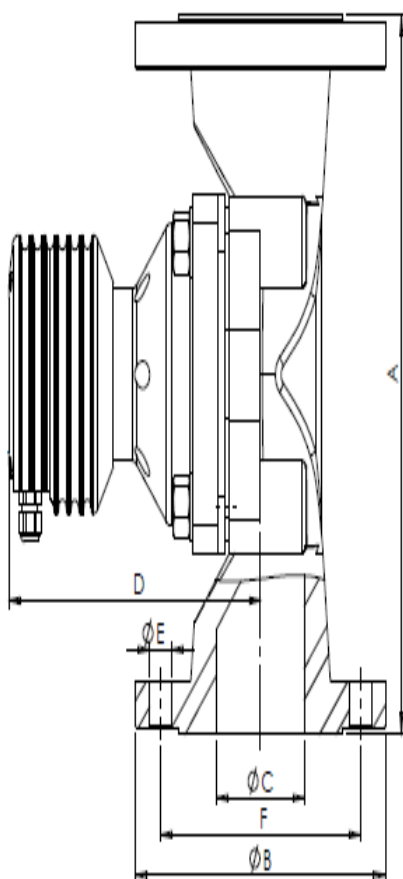
*Legenda: 21,00 €/Kg carbonato de sódio; 30,60 €/Kg dicromato de sódio; 5,55 €/L ácido sulfúrico; 11,79 €/L ácido ortofosfórico; 31,44 €/Kg sulfato de manganês; 5,89 €/g difenilamina sulfonato de bário; 8,45 €/Kg hidróxido de sódio.

Anexo H: Dados técnicos dos equipamentos analisados e propostos para aquisição

H.1 Refratómetro K-patent Vaisala PR-23 M/W

SPECIFICATIONS

SENSOR PR-23-W



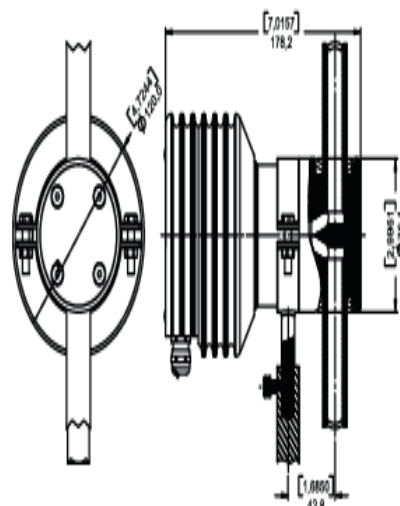
Refractive Index range, standard:	Full range, n_D 1.3200...1.5300 (corresponds to 0...100% b.w.), sapphire prism
Refractive Index range, option:	n_D 1.2600...1.4700, sapphire prism
Accuracy:	$n_D \pm 0.0002$, typically corresponds to $\pm 0.1\%$ b.w. Repeatability $n_D \pm 0.0001$, typically corresponds to $\pm 0.05\%$ b.w.)
Speed of response:	1s undamped, damping time selectable up to 5 min
Patented CORE-Optics:	No mechanical adjustments and digital measurement with 3648 pixel CCD element, sodium D-line light emitting diode (LED), built-in Pt-1000 temperature sensor
Temperature compensation:	Automatic, digital compensation
Instrument verification:	With standard n_D liquids and the documented procedure (ISO 9000)
Ambient temperature:	Sensor: -20 °C...45 °C (-4 °F...113 °F); Indicating transmitter: 0 °C...45 °C (32 °F...122 °F)
Process temperature:	-20 °C...130 °C (-4 °F... 266 °F)
Sensor protection class:	IP67, Nema 4X
Approvals for hazardous locations:	Non-Sparking/Non-Incendive version: ATEX certified for Zone 2 area, Ex II 3 G, EEx nA IIC T4 Gc; FM certified for Class I, Div. 2, Groups A, B, C & D hazardous locations, T6; CSA certified for Class I, Div. 2, Groups A, B, C & D, T4; IECEx certified, Ex nA IIC T4 Gc Intrinsically safe version: ATEX certified for Zone 0 area, Ex II 1 G, EEx ia IIC T4 Ga; FM certified for Class I, Div. 1, Groups A, B, C & D, T4 (for U.S.A. and Canada); IECEx certified, Ex ia IIC T4 Ga
Approval for electrical safety:	cCSAus certified, Equipment Class I, Poll. Deg. 2 / Transmitter, Poll. Deg. 3 / Sensor, Install. Cat. II

SENSOR PR-23-W: Process connection with ETFE (Ethylene tetrafluoroethylene) lined Saunders (diaphragm) valve body 2", 3" or 4"; valve body material Graphite cast iron

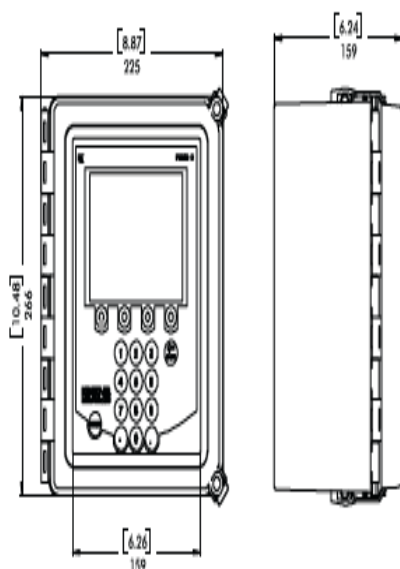
Saunders body process connection: DIN-flange DN50 PN 16/DIN-flange DN80 PN 16/DIN-flange DN100 PN 16/ANSI-flange 4" 150 lbs/ANSI-flange 3" 150 lbs/ANSI-flange 2" 150 lbs / JIS-flange 10k 50A/ JIS-flange 10k 80A/ JIS-flange 10k 100A

Saunders valve body	Flange size	A	B	C	D	E	F
SVB-A020	ANSI 2" 150psi	106 (7.72)	152 (4.18)	47 (1.85)	189 (7.40)	18.1 (0.71)	120.7 (4.75)
SVB-D050	DN60 10bar	230 (9.09)	185 (8.50)	50 (1.97)	189 (7.40)	18 (0.71)	125 (4.92)
SVB-D060	JIS 10k 50A		159 (6.1)	61 (2.4)		18 (0.71)	120 (4.72)
SVB-A030	ANSI 3" 150psi	260 (10.24)	190.5 (7.5)	78 (3.07)	205 (8.07)	18.1 (0.71)	152.4 (6)
SVB-D080	DN80 10bar	310 (12.2)	200 (7.87)	80 (3.15)	205 (8.07)	18 (0.71)	160 (6.30)
SVB-D080	JIS 10k 80A		185 (7.28)	93 (3.54)		18 (0.71)	150 (5.90)
SVB-A040	ANSI 4" 150psi	311 (12.24)	228.6 (9)	92 (3.62)	256 (10.08)	18.1 (0.71)	190.5 (7.5)
SVB-D100	DN100 10bar	350 (13.78)	220 (8.66)	100 (3.94)	256 (10.08)	18 (0.71)	180 (7.08)
SVB-D100	JIS 10k 100A		210 (8.27)	115 (4.54)		18 (0.71)	175 (6.89)

SENSOR PR-23-M



INDICATING TRANSMITTER DTR



Sensor wetted parts: ETFE (Ethylene tetrafluoroethylene) lining, prism gasket Teflon® PTFE, prism sapphire, O-ring Kalrez, adaptor sapphire

Sensor weight: with 2" Saunders body 15 kg (33 lbs)/3" 26 kg (57 lbs)/4" 33 kg (73 lbs)

Process pressure: max. 10 bar (145 psi)

SENSOR PR-23-M: Process connection with Thread G1/2" (F) or Thread NPT 1/2" (F)

Sensor wetted parts: Teflon® PTFE or Kynar® PVDF (Polyvinylidene fluoride), prism gasket Teflon® PTFE, prism sapphire, O-ring Kalrez, adaptor sapphire

Sensor weight: 5.5 kg (12 lbs)

INDICATING TRANSMITTER DTR:

Display: 320x240 pixel graphical LCD with LED backlight, keypad with 8 membrane keys

Current output: Two independent current outputs, 4-20 mA, max. load 1000 Ohm, galvanic isolation 1500 VDC or AC (peak), hold function during prism wash

Fieldbus and industrial Ethernet connectivity: Through Fieldbus converter to Modbus/TCP, Modbus RTU and Ethernet/ IP networks

Power: AC input 100-240 VAC/50-60 Hz, optional 24 VDC, 30 VA

Alarms/Wash relays: Two built-in signal relays, max. 250 V/3 A

Sensor connectivity: One or two sensors can be connected to one DTR. Sensors independent with own parameter sets and usable in different applications. Two current outputs configurable independently to indicate process concentration or temperature of either sensor.

Indicating transmitter weight: 4.5 kg (10 lbs)

Transmitter protection class: Polycarbonate enclosure IP66, Type 4X (indoor use); AISI 304 Stainless steel enclosure IP66 (Indoor use)

INTERCONNECTING CABLE: IEC 61158-2 compliant two-wire cable

Interconnecting cable length: Standard 10 m (33 ft), max. 200 m (660 ft). Cable fittings to Indicating transmitter: European cable glands M20x1.5 or US conduit hubs

PATENTS: See www.kpatents.com

ORDERING INFORMATION:

- Sensor type and process connection
- Desired scale
- Properties of process solution
- Process temperature range
- Process pipe size
- Process flow rate
- Supply voltage and frequency
- Options and accessories

H.2 Espectrofotómetro de absorção HORIBA CS132ASC

Specification *Chemical Solution Monitor*

Model : CS-132ASC-1211
 Sample : HCl / FeCl / H₂O
 Measurement principle : Absorption spectroscopic method
 Calculation principle : Temperature compensation type multivariate analysis
 Cell Material : Quartz Cell

Measurable range : (mass%)

HCl	FeCl	H ₂ O
6.00 to 12.00	5.00 to 11.00	77.0 to 89.0

Repeatability accuracy : (mass%)

HCl	FeCl	H ₂ O
+/- 0.40	+/- 0.50	+/- 1.0

Condition :

Atmospheric temperature : within +/- 1 degreeC

Chemical temperature : within +/- 1 degreeC

Period of time : 1 hour

*HORIBA can guarantee only for fresh chemical.

Analog output : 1) HNO₃ 6.00 to 12.00 % :4 to 20mA
 2) ACA 5.00 to 11.00 % :4 to 20mA

(The load resistor must be 500 Ω maximum)

(Current value approx.1.5mA fixed under monitor error)

Measurement interval : Approx. 6 sec

Moving average time : 16 times

Conditions of sample solution : (All items should be within the following condition.)

Sample temperature(degree C)	20 to 60
Sample pressure(MPa)	Less than 0.20
Sample flow rate(ml/min)	20 to 40

Note: 1) Please do not run chemical or water at lower temperature than the specification that can cause dew condensation on measurement cell.

2) Under the condition of stopping the chemical flow, reading value might not be correct because of bubble influence.

3) Chemical replacement time depends on flow rate, and response time of monitor also depends on flow rate. Above is the condition of sample inlet point of monitor.

LCD display	: 16 characters x 4 lines LCD display (Back light : LED) LCD display and set up with the key Measurement(Display) 1) Measured value of first component (%) 2) Measured value of second component(%) 3) Measured value of third component(%) 4) Concentration alarm of first and second components(HH/H/L/LL) 5) Error code(ExXX) 6) Invalidation status for the parallel concentration alarm output(A-OFF) 7) Serial / Parallel communication status(SERI/PARA) 8) Status of leak alarm output(ON/OFF)
Key input	: 1) First component : 4 kinds of alarm setting (HH/H/L/LL) 2) Second components : 4 kinds of alarm setting (HH/H/L/LL) 3) Measurement value shift (first, second, third components) 4) Output status for leak alarm(ON/OFF) 5) Background correction
Serial input RS-232C	: 1) Switch of Serial / Parallel status 2) Request for transfer of measurement data 3) Setting of concentration alarm for first and second components(HH/H/L/LL) 4) Output status for parallel concentration alarm (Enable/disable) 5) Background correction
Serial output RS-232C	: 1) Measured data (Data No., Concentration data(3 kinds), error code, Chemical solution kind State of B.G. correction) 2) Setting value of first and second concentration alarm(HH/H/L/LL) 3) Output status for parallel concentration alarm (Enable/disable) 4) Error message
Parallel input	: Input voltage of 12 to 30V DC by insulating the photocoupler 1) Parallel output of concentration alarm (On/Off) 2) Background correction (On/Off)
Parallel output	: Transistor output(NPN open collector) by insulating the photocoupler Maximum current when powered ON : 5mA DC(no internal protective resistance) Maximum voltage when powered OFF : 30V DC 1) Concentration alarm output of first component (HH/H/L/LL alarm ON) 2) Concentration alarm output of second component(HH/H/L/LL alarm ON) 3) Abnormal situation of the unit 4) Under measurement 5) Warning

Buzzer : Buzzer at abnormal situation of the unit(Released by Key input)

Preparation by Custome : 1) Operation Air (For purge)

Pressure : 0.3 to 0.5MPa

Fitting : Outlet 4mm

Power source : DC24V DC+/-10% Approx.45W

Dimension : 291(W) X 329(D) X 269(H)mm

Mass : Approx.12Kg

Ambient temperature : 20 to 25 Degree C (Sudden temperature change should be avoided)

Ambient humidity : 40 to 70%(Should be no dew condensation)

Slanting angle of installation : Within +/- 1 degree

Connector for signal interface(on the monitor)

- 1) Analog output : DSUB9 for female pin
- 2) RS-232C : DSUB9 for male pin
- 3) Parallel output/input : DSUB25 for male pin

Note: Screw of each connector is used by inch size.

Fitting type : PFA O.D. 6mm (I.D. 4mm)

Inlet/Outlet Fitting : Super Type Pillar Fitting
(Manufactured by Nippon Pillar Packing Co., Ltd.)

Piping : To be supplied and connected by customer.

Accessories : Instruction Manual / Installation Manual

Tubing accessory(2 sleeves, 2 nuts)

Power Plug

Consumable parts : 1) Replaced by customer

Halogen lamp

2) Replaced by HORIBA service engineer

Motor & Motor Accessories/Exhaust fan/Measurement cell/

LCD/Electrical parts/Optical parts

Note: Consumable parts are excluded from the warrantee period of the instrument.

Warranty and Responsibility	<p>: HORIBA warrants that the Product shall be free from defects in material and workmanship and agrees to repair or replace free of charge, at HORIBA's option, any malfunctioned or damaged Product attributable to HORIBA's responsibility for a period of one (1) year from the delivery unless otherwise agreed with a written agreement. In any one of the following cases, none of the warranties set forth herein shall be extended;</p> <ol style="list-style-type: none">1) Any malfunction or damage attributable to improper operation.2) Any malfunction attributable to repair or modification by any person not authorized by HORIBA.3) Any malfunction or damage attributable to the use in an environment not specified in this manual.4) Any malfunction or damage attributable to violation of the instructions in this manual or operations in the manner not specified in this manual.5) Any malfunction or damage attributable to any cause or causes beyond the reasonable control of HORIBA such as natural disasters.6) Any deterioration in appearance attributable to corrosion, rust, and so on.7) Replacement of consumables.
Note 1	: Please don't install the monitor in an enclosed space.
Note 2	<p>: Average lifetime of Halogen lamp is Approx. 2000 hours that is indicated by lamp manufacturer. HORIBA modifies so that its lifetime increase 2.5 to 5 times, but it is out of guarantee because the lifetime is not uniformed.</p> <p>In case that Halogen lamp is used up obviously on very short time, HORIBA will discuss the treatment at the time.</p>
Note 3	: Please be careful if this product is in dew condensation, HORIBA can not guarantee its performance.

H.3 Sensor de densidade L-Dens 7400 em conjunto com um sensor de condutividade SE 656 da Anton Paar

General technical specifications L-Dens 7000 Series (non-Ex and Ex-versions)

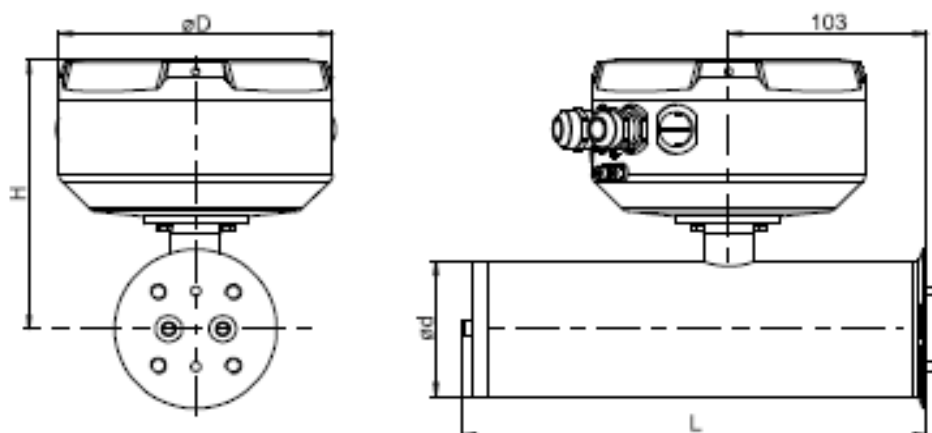
Sensor	L-Dens 7300		L-Dens 7400	L-Dens 7500
Operating conditions				
Sample types	Liquids, liquefied gases			
Process density	max. 1500 kg/m ³	max. 3000 kg/m ³	max. 2000 kg/m ³	
Process temperature for non Ex-versions*	-40 to 125 °C			
CIP/SIP temperature and duration non-Ex versions	145 °C for max. 30 min.			
Process pressure* absolute	max. 50 bar			
Process pressure* absolute High Pressure Sensor (HP)	---	max. 180 bar (T _{process} ≤ 70 °C) max. 140 bar (T _{process} ≤ 145 °C) CRN: max. 170 bar	---	
Recommended flow rate**	100 to 500 L/h			
* also consider the process connection specifications ** The recommended minimum flow rate ensures a high accurate density measurement even with big differences between ambient and process temperature. The U-tube measuring principle can also measure without flow. The recommended upper flow rate is to avoid possible cavitation within the U-tube.				
Ambient conditions				
Temperature non-Ex versions	-40 to 70 °C without Pico 3000 -40 to 70 °C * with Pico 3000 -20 to 60 °C with Pico 3000 and Pico 3000 HMI * Pico 3000 version PROFINET IO, EtherNET/IP, Modbus TCP: max. 60°C			
Humidity	0 to 90 % (relative humidity non-condensing)			
Degree of protection	IP66/67 / NEMA 4X (Ex-version: IP66 / NEMA 4X)			
Installation and use in hazardous areas	acc. to Ex-marking			
For hazardous areas	ATEX: Ex II 2G Ex db IIB T4/T5 Gb IECEX: Ex db IIB T4/T5 Gb CSA/UL/FM: Class I Division 1 Gr CD T4/T5 Ex db IIB T4/T5 Gb Class I Zone 1, AEx db IIB T4/T5 Gb			
Accuracy in adjusted range				
All specifications are valid for correct installation, constant measuring conditions and vibration levels < 1e ⁻³ (m/s ²)/Hz				
Density				
Repeatability	0.2 kg/m ³ ***	0.02 kg/m ³ ***	0.01 kg/m ³	
Measurement uncertainty	0.5 kg/m ³ **** (0.0005 g/cm ³)	0.1 kg/m ³ **** (0.0001 g/cm ³)	0.05 kg/m ³ (0.00005 g/cm ³)	
Temperature	0.1 °C	0.1 °C	0.1 °C	
*** Tantalum 0.05 kg/m ³ (5x10 ⁻⁵ g/cm ³), **** Tantalum 0.5 kg/m ³ (5x10 ⁻⁴ g/cm ³)				

Materials			
Housing materials Sensor housing Electronics housing non Ex-version Electronics housing Ex-version HMI	Stainless steel Stainless steel Hard anodized aluminum Glass		
Wetted parts depending on sensor	Stainless steel 1.4404	Stainless steel 1.4404 Hastelloy C-276 Tantalum Incoloy 825	Hastelloy C-276
Dimensions Inner diameter of oscillator	6.3 mm		
Electrical data			
Supply voltage	SELV DC 24 V ±20%		
Power consumption	max. 2 W without Pico 3000 max. 5 W with Pico 3000		
Power consumption of the optional Integrated Sample Pump (optional)	max. 10.5 W		
CAN interface	acc. to ISO 11898		
Analog input for optional pressure	4 to 20 mA with auxiliary voltage +12 V		
Digital input (optional)	for flow monitor		
Pump input (optional)	for Anton Paar Integrated Sample Pump		
Connection terminals	Push-in spring connection 0.2 to 1.5 mm² / AWG 24 to 16		
Cable gland type (non Ex-version)	M16x1.5 EMC, metric, earthing cones acc. to DIN 89345, brass nickel-plated for cable OD 4.5 to 10 mm		
Cable gland type (Ex-version supplied optionally)	M20x1.5, shielded or 1/2" - 14 NPT, shielded		
Cables			
Cables must comply with the intended area of use, the cable gland type and the relevant national regulations and requirements			
Voltage supply cable Suggested cable type Wire cross section Diameter of cables	LiYCY, shielded 2 pole min. 0.34 mm², max. 1.5 mm² without wire end ferrule; max. 0.75 mm² with wire end ferrule OD 4.5 to 10 mm to ensure optimal sealing against the cable gland		
CANopen cable Cable type Wire cross section Diameter of cables	CANopen/DeviceNet cable 120 Ω, shielded twisted pair min. 0.20 mm², max. 1.5 mm² without wire end ferrule; max. 0.75 mm² with wire end ferrule OD 4.5 to 10 mm to ensure optimal sealing against the cable gland		

All inputs and outputs (including relay outputs) connected to mPDS 5 have to be in accordance with PELV (Protective Extra Low Voltage) of EN 61140 or with SELV specification of EN 60950, i.e. maximum voltage U_{max} must not exceed 24 V $\pm 20\%$ = 28.8 V and a maximum current I_{max} = 0.75 A.

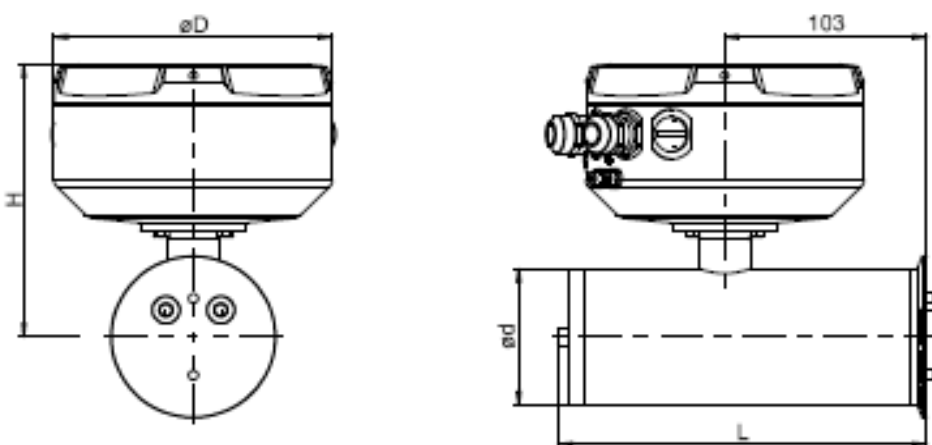
Dimensions of L-Dens 7000 Density Sensors Series

Dimensions of L-Dens 7400 Density Sensors Series



Sensor	Dimensions					Weight
	H		ØD	L	Ød	
	without	with				
	Pico 3000 HMI					
L-Dens 7400	142	141	142	241	71	4.8
L-Dens 7400 HAS HP				243	75	5.8
L-Dens 7300 SST Petro Ex d	163	160	156	241	71	4.5
L-Dens 7400 Ex d				241	71	4.5
L-Dens 7400 HAS HP Ex d				243	75	5.5

Dimensions of L-Dens 7500 Density Sensors Series



Sensor	Dimensions					Weight
	H		ØD	L	Ød	
	without	with				
	Pico 3000 HMI					
L-Dens 7500 HAS	142	141	142	188	71	4.5
L-Dens 7500 HAS Ex d	163	160	156	188	71	4.2

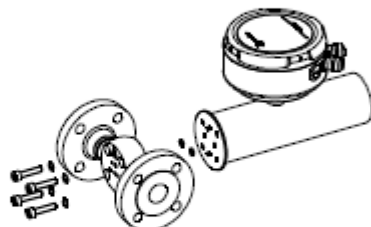
Data Sheet



Anton Paar

L-Dens 7000 & L-Com 5500 Adapters

180615 L-Dens 7400 V-adapter DIN/ANSI standard SST, EN1092-1 DN25/ANSI B16.5-1", FVMQ



The flow adapter set is for easy full flow or bypass installation of an L-Dens 7400 process density sensor (p. 12). Choose the flange according to your needs.

Scope of delivery:

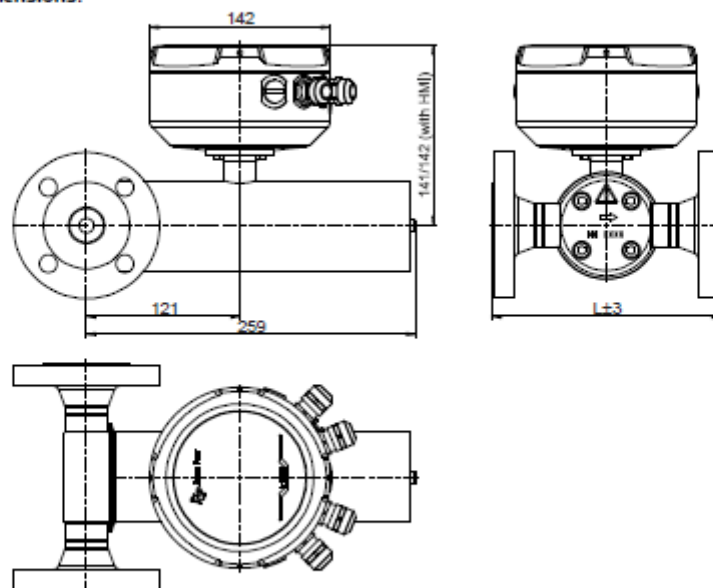
- 1 adapter Venturi DN 25
- 4 Ribbed washers M8
- 4 Screws M8x35 A4
- 2 O-rings 7x2 FVMQ 70 (Mat. No. 81089, p. 167)

Technical specifications:

- Material adapter: 1.4404, 1.4571
- Material O-ring: FVMQ 70
- Connection: EN 1092-1/11/B1 DN 25 or ANSI B16.5-1" RF
- Pressure range: min. 1 bar absolute, max. according to flange specifications
- Temperature range: -40 to 145 °C

Flange	L	max. allowable pressure
EN 1092-1 Type11 DN 25 PN40	180	according to flange specifications
EN 1092-1 Type11 DN 25 PN100	216	
EN 1092-1 Type11 DN 25 PN160	216	
ASME B16.5 1" Class 150	211	according to flange specifications
ASME B16.5 1" Class 300	223	
ASME B16.5 1" Class 600	237	
ASME B16.5 1" Class 1500	257	180 bar

Dimensions:

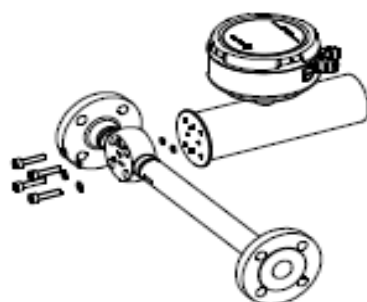


Data Sheet



180800 L-Dens 7400 V-adapter DIN/ANSI standard SST, EN1092-1 DN25/ANSI B16.5-1", FVMQ

180799 L-Dens 7400 V-adapter DIN/ANSI L1027 SST, EN1092-1 DN25/ANSI B16.5-1", FVMQ



The flow adapter set is for full flow or bypass installation, available in two length and for easy exchange of a process density sensor Emerson 7835 or Sarasota FD910, FD950 and FD960 by an L-Dens 7400 process density sensor (p. 12). Choose the flange according to your needs.

Scope of delivery:

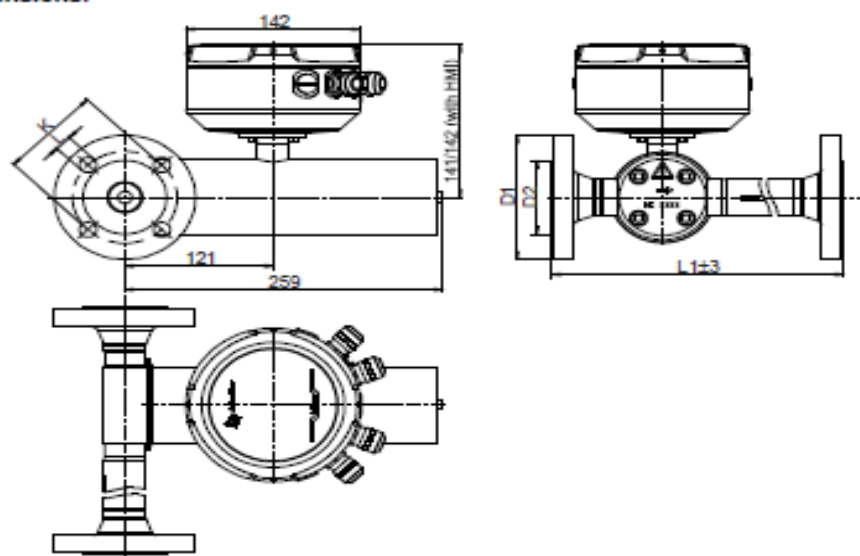
- 1 adapter Venturi DN 25
- 4 Ribbed washers M8
- 4 Screws M8x35 A4
- 2 O-rings 7x2 FVMQ 70 (Mat. No. 81089, p. 167)

Technical specifications:

- Material adapter: 1.4404, 1.4571
- Material O-ring: FVMQ 70
- Connection: EN 1092-1/11/B1 DN 25 or ANSI B16.5-1" RF
- Pressure range: min. 1 bar absolute, max. according to flange specifications
- Temperature range: -40 to 145 °C

Flange	L1	D1	D2	K	L	max. allowable pressure
EN 1092-1 Type11 DN 25 PN40	Mat. No. 180800: 530 Mat. No. 180799: 1027	115	68	85	14	according to flange specifications
EN 1092-1 Type11 DN 25 PN100		140		100	18	
EN 1092-1 Type11 DN 25 PN160		150		105	22	180 bar
EN 1092-1 Type11 DN 25 PN250		110	51	79	16	according to flange specifications
ASME B16.5 1" Class 150		125		89	19	
ASME B16.5 1" Class 300		150		102	25	
ASME B16.5 1" Class 600						
ASME B16.5 1" Class 1500						180 bar

Dimensions:



Sensores para Medição de Condutividade

Chem



Sensor de Condutividade Toroidal SE 656

Sensor especial preciso com alta resistência química numa faixa extensa de medição, para fluidos altamente poluídos e fortemente oxidantes.

Sensor toroidal resistente a corrosão para medição de água pura até máximas condutividades. Insensível a fluidos fortemente oxidante. Design simples e fácil de limpar. Alta precisão devido à medição sem eletrodo. Baixo risco de contaminação devido à grande abertura do sensor. Também indicado para áreas classificadas.

Características

- Design robusto
- Faixa de medição extremamente extensa devido ao princípio de medição indutiva
- Insensível a contaminação
- Eletrodos sem contato com o processo
- Resist. química extremamente alta (PFA)
- Medição em áreas classificadas

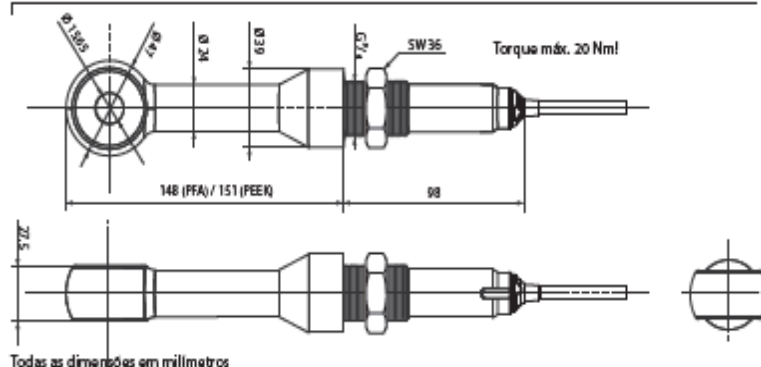
Aplicações

Medição de condutividade de soluções ácidas ou alcalinas altamente concentradas, ácido fluorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, óleo, soluções alcalinas concentradas, fluidos fortemente oxidantes.

Especificações

Fator de célula:	Aprox. 2/cm (distância de ≥ 30 mm até a parede)
Faixa de medição:	0,002 a 2000 mS/cm
Precisão:	$\pm (5 \mu\text{S/cm} + 0,5 \% \text{ do valor medido})$ a $-20^\circ\text{C} \dots +100^\circ\text{C}$ $\pm (10 \mu\text{S/cm} + 0,5 \% \text{ do valor medido})$ a $>100^\circ\text{C}$
Materiais:	Célula: PFA; Gaxeta: FFKM (Chemraz)
Detector de temperatura:	Pt 100 (Classe A)
Tempo de resposta de temperatura t_w :	Aprox. 11 min
Temperatura:	$-20 \dots +125^\circ\text{C}$
Pressão:	0 ... 16 bares
Cabo:	Fixo, 5 m
Proteção:	IP 68 (quando montado)
Montagem:	G 3/4" (porca de 36 mm e gaxeta de FFKM (Chemraz) incluídas no fornecimento)
Certificado ATEX (SE 656 X):	II 1 G Ex ia IIC T4/T6 Ga

Desenho Dimensional



Sensores para Medição de Condutividade

Chem

Sensor de Condutividade Toroidal SE 656

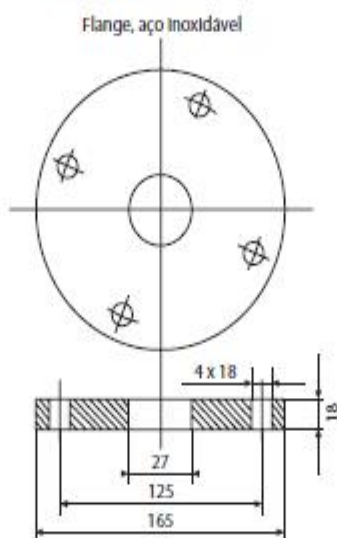
Acessórios / Especificações

Flange 316 L
ZU 0343

DN 50 PN 16



Desenho dimensional:

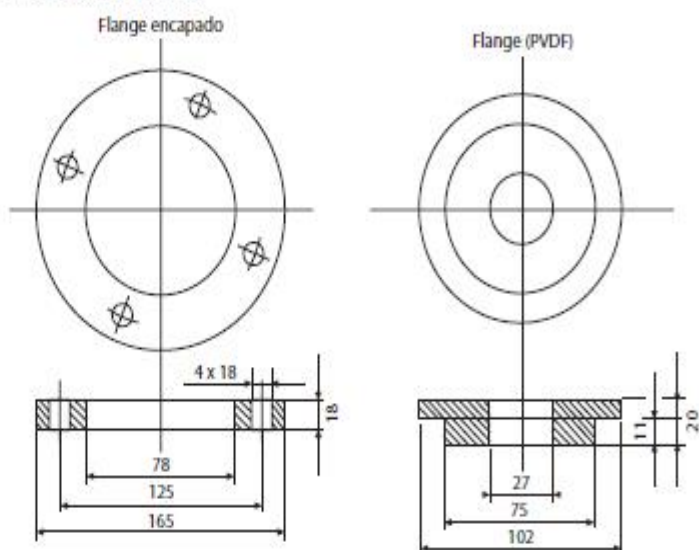


Flange PVDF
ZU 0344

DN 50 PN 10



Desenhos dimensionais:



Software PHC - Processado por programa certificado nº 0006/AT (2019/1107)-Este documento não serve de fatura



Proposta: 2049 / FS
V/Consulta:
Concurso N.º:
Data: 22.10.2020

Lusosider
A/C.: Alexandre Vieira
Lusosider-Aços Planos SA
Seixal
2840-075 ALDEIA DE PAIO PIRES SEIXAL

De acordo com o solicitado, enviamos a nossa melhor proposta para o material pretendido:

Página 1 de 1

Item Referência	Designação	Preço Unitário	Quantidade	Preço Total
	Configuração Densímetro + sensor condutividade para medição contínua inline da concentração de banhos de decapagem à base de HCl			
1 APP-177972	L-DENS 7400	7 413,00	1,0	7 413,00
2 APP-192258	PICO 3000 ANALOG/DIGITAL	643,00	1,0	643,00
3 APP-198590	CONCENTRATION FORMULA 3-COMPONENTS	1 086,00	1,0	1 086,00
4 APP-17726	CONDUCTIVITY SENSOR SE 656	3 310,00	1,0	3 310,00
5 APP-17725	EVALUATION UNIT STRATOS CONDI	2 862,00	1,0	2 862,00
6 APP-17727	FLOW THROUGH ADAPTER	1 374,00	1,0	1 374,00
7 APP-180797	L-DENS 7400 FLOW ADAPTER SET PVDF VENTURI, EN1082 DN 25	676,00	1,0	676,00

Nota: instalação dos adaptadores à linha a cargo do cliente
Configuração prevê adaptadores para linhas DN25. Caso
as linha tenha dimensões diferentes será necessário
trocar os adaptadores propostos

Garantia: 3 Anos contra defeitos de fabrico, em peças e mão-de-obra.

Deslocação e estadia não incluídas

Condições: Encomendas inferiores a 300.00 EUR terão encargos administrativos.

Validade: 31/12/2020

Prazo de entrega: 4 a 6 Semanas

Pagamento: 30% com a encomenda ; 70% com a entrega

Base IVA	17 344,00
IVA (23%)	3 989,12
TOTAL EUROS	21 333,12

Ao realizar a encomenda consideram-se aceites as nossas C.G.V.
(www.mtbrandao.com)

Para qualquer esclarecimento, por favor contacte-nos.

H.4 Espectrofotômetro de fluorescência raio-x da marca RIGAKU NEX-OL da MTBrandão

Specifications

Elemental coverage:

- Aluminum (Al) to uranium (U)
- Multi-element analysis

Analytical head:

- NEX QC⁺ optical kernel
- Toolless removal
- Quick disconnects for all connections
- Toolless X-ray window

Excitation:

- 50 kV X-ray tube
- 4 W max power
- 6 tube filter positions with shutter

Detection:

- Silicon drift detector (SDD)
- Thermoelectrically cooled

Liquid flow cell:

- Application specific body material
- Toolless flow cell window change
- Leak sensor

Communications:

- MODBUS over Ethernet
- Four 4 – 20 mA discrete outputs
- Eight 4 – 20 mA discrete outputs (optional)
- General warning: dry contact
- General alarm: dry contact
- Leak in cabinet: dry contact
- Process alarm: dry contact

Available configurations:

- Self-contained one box analyzer
 - liquid flow cell
- Control unit box plus remote analyzer head
- Multiple remote heads (non-classified only)

Inputs:

- 4 – 20 mA calibration select

Area classifications:

- Unclassified
 - Remote head / NEMA 4 box configuration
- Class 1 Div 1 Groups B, C, D
- Class 1 Div 2 Groups B, C, D
- ATEX zone 2

Ambient conditions:

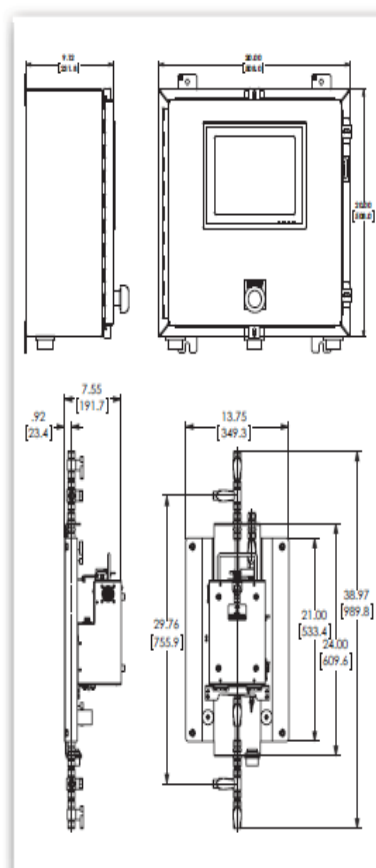
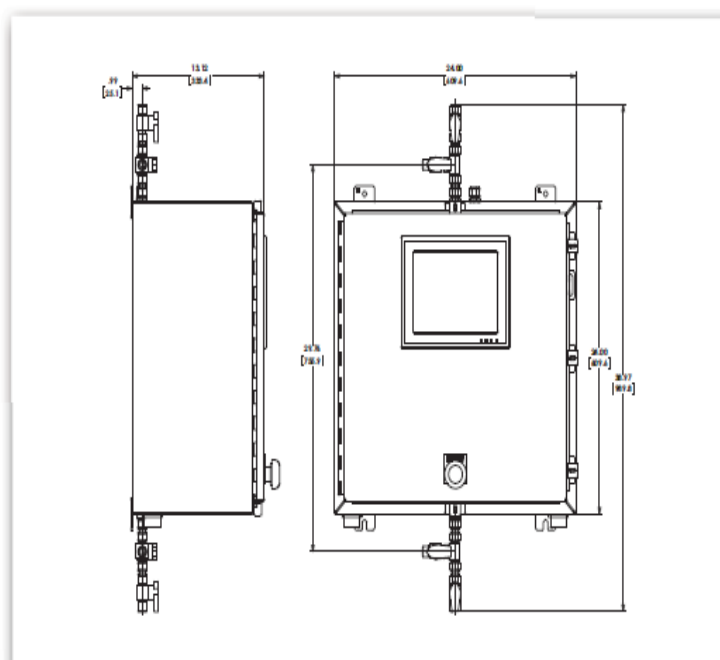
- 0 – 35°C (32 – 95°F)
 - Consult Rigaku for other temperature ranges

Air supply (NEMA 4 classified configuration):

- Purge
 - 4.0 – 8.0 bar (60 – 115 psig) air pressure
 - 115 – 225 l/m (4 – 8 scfm) rapid exchange
 - Leakage compensation (application specific)
- Optional vortex cooler
 - 710 – 990 l/m (25 – 35 scfm) dry oil free air
 - 6.2 – 8.0 bar (90 – 115 psig) air pressure

Power requirements:

- 110/240 V, 2.5/1.5 A (47 – 63 Hz)
 - Dedicated supply



Units of measure in inches [millimeters]

NEXOL

Elemental analysis by X-ray fluorescence

Software PHC - Processado por programa certificado nº 0006/AT (20191107)-Este documento não serve de fatura



Proposta: 1980 / AM
V/Consulta:
Concurso Nº:
Data: 15.10.2020

Lusosider
A/C.: Alexandre Vieira
Lusosider-Aços Planos SA
Seixal
2840-075 ALDEIA DE PAIO PIRES SEIXAL

De acordo com o solicitado, enviamos a nossa melhor proposta para o material pretendido:

Página 1 de 4

Item Referência	Designação	Preço Unitário	Quantidade	Preço Total
	<p>RIGAKU NEX-OL Multi-Element Process Analyzer</p> <p>Este analisador de processo de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF) versátil, compacto e robusto foi projetado especificamente para controlo de processo em tempo real de fluxos de múltiplos elementos. O Rigaku NEX OL apresenta uma interface de ecrã de toque intuitivo "acionada por ícones" para facilidade de operação, interface moderna para sistemas de controlo distribuído (DCS) da planta e design simplificado para manutenção de rotina. O tubo de raios-X de 50kV e o detector de desvio de silício resfriado Peltier oferecem repetibilidade excepcional de curto prazo e reprodutibilidade de longo prazo com excelente resolução de pico de elemento. Essa capacidade de alta tensão (50 kV), junto com vários filtros de tubo de raios X automatizados, fornece versatilidade para uma ampla gama de aplicações e limites de deteção (LOD) baixos.</p> <p>„ NEMA 4 Stainless Steel Enclosure (36½"x36½"x13½")</p> <p>„ Industrial Touch Screen Panel PC Interface 15" SS Bezel</p> <p>„ Icon Driven Software</p> <p>„ Three 4-20 mA Discrete Outputs for Results Reporting</p> <p>„ Measurement Head with 50 kV 4W Ag X-ray Tube, 6 Position X-ray Filter Wheel, Si Drift Detector, Digital Signal Processor, Selectable Shaping Times</p> <p>„ PDVF Flow Cell Assembly (1003593) with Open Flow Cell Door Assembly (1015655), KarlezR O-ring (1003608), and 1/4 inch</p>	89 900,00	1,0	89 900,00

Garantia:

Condições:

Validade:

Prazo de entrega:

Pagamento:

Base IVA
IVA (23%)
TOTAL EUROS

Ao realizar a encomenda consideram-se aceites as nossas C.G.V.
(www.mtbrandao.com)



Proposta: 1980 / AM
V/Consulta:
Concurso Nº:
Data: 15.10.2020

Lusosider
A/C.: Alexandre Vieira
Lusosider-Aços Planos SA
Seixal
2840-075 ALDEIA DE PAIO PIRES SEIXAL

De acordo com o solicitado, enviamos a nossa melhor proposta para o material pretendido:

Página 2 de 4

Item Referência	Designação	Preço Unitário	Quantidade	Preço Total
	<p>PEEK/PFA Tubing Kit (1014820)</p> <ul style="list-style-type: none"> „ Z-purge for corrosion control „ Cal Sample Port „ Leak Detector „ Accessory Kit (Manual, 1 roll 4 um Polypropylene film for head, 2 aperture O-rings, etc.) - Cooler, Vortex, 1500 BTU, EX T4, 7525 „ Packing & Crating „ No certifications. Designed for use in a non-classified area. <p>APLICAÇÃO</p> <p>15 - 50% Cr em HCL diluído (8 - 11%) em banho ácido</p> <p>Temperatura do processo: 20 - 30 ° C</p> <p>Pressão da corrente do processo na célula de fluxo: <0,35 barg, +/- 0,07 barg</p> <p>Temperatura ambiente: 10 a 45 ° C, média 25 ° C</p> <p>REQUISITOS DO SISTEMA (a serem assegurados pelo cliente):</p> <p>Local de instalação: Deve ser instalado sob abrigo de três lados sem luz solar direta ou em um abrigo com temperatura controlada. Conteúdo de sólidos: o cliente deve filtrar os sólidos, se houver.</p> <p>ALIMENTAÇÃO</p> <p>- 110/230 Volts 2,5 / 1,5 Amp 47 - 63 Hz, fonte dedicada</p>			

Garantia:

Condições:

Validade:

Prazo de entrega:

Pagamento:

Base IVA
IVA (23%)
TOTAL EUROS

Ao realizar a encomenda consideram-se aceites as nossas C.G.V.
(www.mtbrandao.com)



Proposta: 1880 / AM
V/Consulta:
Concurso Nº:
Data: 15.10.2020

Lusosider

A/C.: Alexandre Vieira
Lusosider-Aços Planos SA
Seixal
2840-075 ALDEIA DE PAIO PIRES SEIXAL

De acordo com o solicitado, enviamos a nossa melhor proposta para o material pretendido:

Página 3 de 4

Item Referência	Designação	Preço Unitário	Quantidade	Preço Total
	PURGA DE AR (se aplicável):			
	- 60 - 115 psig de pressão de ar (4,0 - 8,0 barg)			
	- Troca rápida de 4 a 8 scfm (115 - 225 l / m)			
	- Compensação de vazamento (específico da aplicação)			
	CABINE VORTEX COOLER (fornecido)			
	- 95 - 115 psig de pressão de ar (6,5 - 8,0 barg)			
	- 770 litros por minuto de suprimento de ar mínimo (assegurado pelo cliente)			
	COMUNICAÇÕES			
	Indicador de aplicação - saída de 4-20 mA			
	Resultados do Processo - Saídas de 4-20 mA (3 incluídas)			
	Seleção de aplicação - entrada de 4-20 mA			
	Coletar Amostra - Entrada Digital			
	Solicitação On-Line - Entrada Digital			
	Solicitação inicial - entrada digital			
	Fluxo - entrada de 4 a 20 mA			
	Temperatura - entrada de 4 a 20 mA			
	Pressão - entrada de 4 a 20 mA			
	Alarme - Relé (normalmente aberto) Advertência - Relé (normalmente aberto)			
	Alarme de vazamento - Relé (normalmente aberto)			
	Alarme de Processo - Relé (Normalmente Aberto)			
	Estado On-Line - Relé (Normalmente Aberto)			
	Estado de medição - Relé (normalmente aberto)			

Garantia:

Condições:

Validade:

Prazo de entrega:

Pagamento:

Base IVA
IVA (23%)
TOTAL EUROS

Ao realizar a encomenda consideram-se aceites as nossas C.G.V.
(www.mtbrandao.com)



Proposta: 1980 / AM
V/Consulta:
Concurso Nº:
Data: 15.10.2020

Lusosider
A/C.: Alexandre Vieira
Lusosider-Aços Planos SA
Seixal
2840-075 ALDEIA DE PAIO PIRES SEIXAL

De acordo com o solicitado, enviamos a nossa melhor proposta para o material pretendido:

Página 4 de 4

Item Referência	Designação	Preço Unitário	Quantidade	Preço Total
	<p>SISTEMA DE CONDICIONAMENTO DA AMOSTRA (deve ser assegurado pelo cliente)</p> <p>O sistema requer válvulas de isolamento e drenagem / ventilação na entrada e na saída. A válvula de alívio de pressão também é recomendada para proteger a célula de situações de sobrepressão. Uma pressão positiva da célula de fluxo de <0,35 barg +/- 0,07 barg deve ser mantida. A falha em controlar a pressão pode resultar em uma janela rompida ou resultados erráticos. A filtragem também deve ser instalada se houver presença de partículas. Para aplicações mais viscosas, pode ser necessário um sistema de lavagem específico do local.</p> <p>CALIBRAÇÃO O cliente é responsável por fornecer um mínimo de 7 a 10 padrões de calibração bem testados que cobrem sua gama de interesse, além de um branco que não contém elementos de interesse. Um mínimo de 500 mL de cada deve ser fornecido. (Podemos apresentar proposta, se solicitado)</p> <p>COMMISSIONING (para arranque e treino no equipamento, feito por técnico da fábrica e técnico da MTB)</p> <p>NOTA: Instalação do sistema na linha e integração com o sistema de amostragem são da responsabilidade do cliente.</p>			
		10 000,00	1,0	10 000,00

Garantia: 1 Ano contra defeitos de fabrico, em peças e mão-de-obra.

Condições:

Validade: 75 dias

Prazo de entrega: 14 a 16 Semanas

Pagamento: 30% com a encomenda ; 70% antes da entrega

Base IVA	99 900,00
IVA (23%)	22 977,00
TOTAL EUROS	122 877,00

Ao realizar a encomenda consideram-se aceites as nossas C.G.V.
(www.mtbrandao.com)

H.5 sensor de condutividade indutiva da série 3700 e transmissor SC2000 da

Secção 1 Especificações

As especificações podem ser alteradas sem aviso prévio.

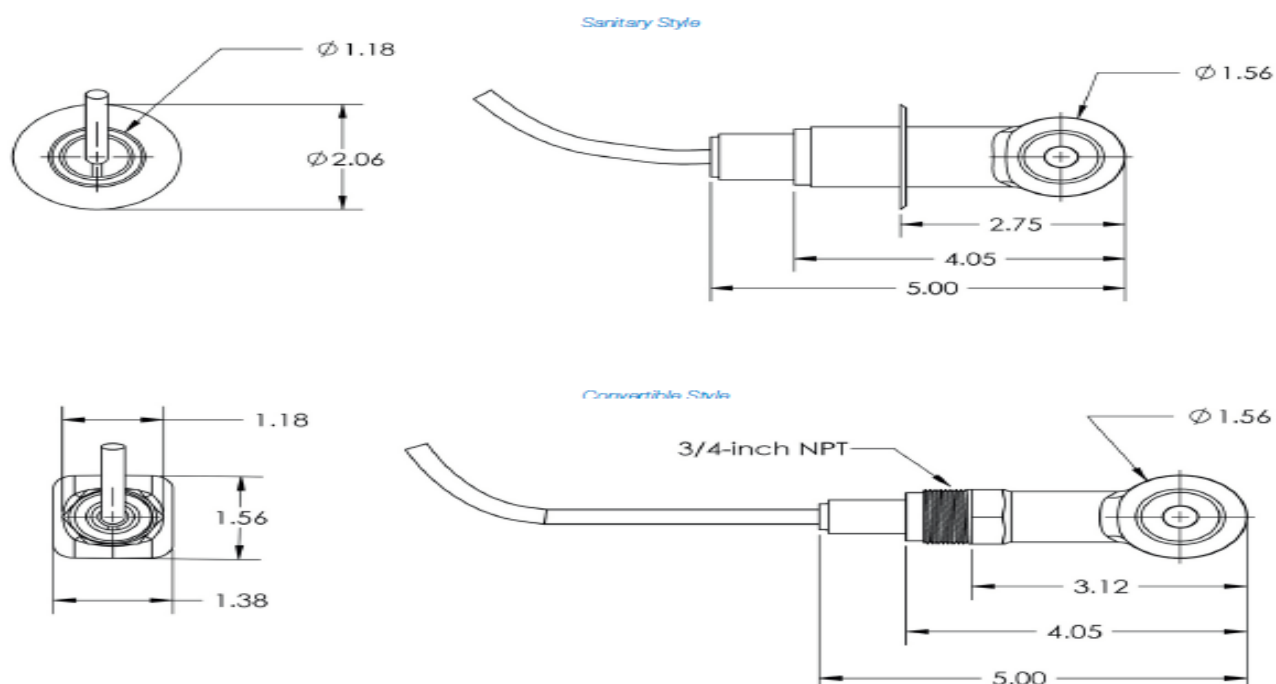
Módulo do display	
Descrição dos componentes	Módulo do display para operação com base no menu
Estrutura	Caixa de plástico, compartimento com classificação IP65
Visualização do ecrã	QVGA, 320 x 240 pixels, área de visualização: 111,4 mm x 83,5 mm, 256 cores, ecrã tátil vidro/vidro
Temperatura de funcionamento	-20 a 55 °C (-4 a 131 °F); 95 % de humidade relativa, sem condensação
Temperatura de armazenamento	-20 a 70 °C (-4 a 158 °F); 95 % de humidade relativa, sem condensação
Peso	Aproximadamente 1,2 kg
Dimensões	200 x 230 x 50 mm (7,9 x 9 x 2 polegadas)
Expansões opcionais	Modem GSM O módulo do display SC1000 com modem GSM/GPRS integrado transmite mensagens SMS de dados e serviços GPRS em redes GSM. O SC1000 dispõe de diferentes bandas de frequência GSM: MC55I-W 850/900/1800/1900 MHz O MC55I-W possui um multislots GPRS classe 10 e suporta os esquemas de codificação GPRS CS-1, CS-2, CS-3 e CS-4.
Módulo da sonda	
Descrição dos componentes	Módulo de sonda para ligação a sondas sc, expansões opcionais e fonte de alimentação
Estrutura	Caixa de metal com superfície com acabamento resistente a corrosão, classificação IP65
Requisitos de energia	100–240 V ± 10 VCA, 50 / 60 Hz, máx. 1000 VA, Categoria II ou 24 VCC (18–30 VCC), máx. 75 W
Entradas da sonda (opcional) ¹	4, 6, ou 8 sondas. Todos os parâmetros podem ser configurados e combinados conforme necessário.
Intervalo de medição	Depende da sonda.
Temperatura de funcionamento	-20 a 55 °C (-4 a 131 °F); 95 % de humidade relativa, sem condensação
Temperatura de armazenamento	-20 a 70 °C (-4 a 158 °F); 95 % de humidade relativa, sem condensação
Peso	Aproximadamente 5 kg, consoante a configuração.
Expansões opcionais	Saídas analógicas, Entradas analógicas/digitais, Relés, Fieldbusses digitais
Dimensões	Sem módulo do display: 315 x 242 x 120 mm (12,4 x 10,1 x 4,8 polegadas) Com módulo do display: 315 x 242 x 150 mm (12,4 x 10,1 x 6 polegadas)
Classificações dos fusíveis	100–240 VCA: F1, F2: M 3,5 A L; 250 V ou T 3,15 A L; 250 V F3, F4: T 8 A H; 250 V 24 VCC: 1 fusível, T 6,3 A L; 250 V; 24 VCC
Cabo de rede SC1000	Cabo de controlo com blindagem dupla com 2 cores, 24 AWG, entrançado, fio de cobre Características de impedância a 1 KHz > 100 W, cores dos fios: vermelho e verde. O revestimento externo do cabo é resistente a UV e água O diâmetro externo do cabo é 3,5–5 mm

marca HACH

Placas de expansão plug-in	
Descrição dos componentes	Placas de expansão plug-in para instalação no módulo da sonda
Temperatura de funcionamento	-20 a 55 °C (-4 a 131 °F); 95 % de humidade relativa, sem condensação
Temperatura de armazenamento	-20 a 70 °C (-4 a 158 °F); 95 % de humidade relativa, sem condensação
Placa de saída analógica	4 x saídas de corrente analógicas (0-20 mA ou 4-20 mA, máx. 500 Ohm) Terminais máx. 1,5 mm ² (AWG15)
Placa de entrada analógica/digital	4 x entradas analógicas/digitais (0-20 mA ou 4-20 mA) Terminais máx. 1,5 mm ²
Placa de relés interna	4 x contactos de comutação (SPDT) Tensão máxima de comutação: 250 VCA, 125 VCC Corrente nominal de comutação: 250 VCA, 5 A; 125 VCA, 5 A; 30 VCC, 5 A Terminais máx. 1,5 mm ² (AWG15)
Placa de interface Fieldbus	Modbus RS485 (YAB021) ou Profibus DP (YAB020/YAB105)
Módulos de expansão de quadro de comutação de carril DIN	
Função	Para instalação no quadro de comutação. É possível combinar qualquer expansão necessária se estiver disponível um módulo base.
Classificação da estrutura	IP 20
Fonte de alimentação	24 VCC (máx. 30 V) do módulo base
Temperatura de funcionamento	4 a 40 °C (39 a 104 °F); 95 % de humidade relativa, sem condensação
Temperatura de armazenamento	-20 a 70 °C (-4 a 158 °F); 95 % de humidade relativa, sem condensação
Módulo base (LZX915)	Fornecimento de módulos de expansão com 24 VCC e ligação à rede SC1000 Definição de resistência terminal (com comutador DIP) para a rede SC1000 Fornecimento de ligação para um módulo de display (LXV402) para a configuração do sistema
	O módulo base pode fornecer, no máximo, 2000 mA aos módulos de extensão.
	Dimensões: 23 x 100 x 115 mm (1 x 4 x 4,5 pol.)
Módulo de relés (LZX920)	4 x normalmente fechado em contactos de comutação (SPDT) Tensão máxima de comutação: 250 VCA, 125 VCC Corrente máxima de comutação: 250 VCA, 5 A; 125 VCA, 5 A; 30 VCC, 5 A Potência máxima de comutação: 150 W Pode ser programado para limite, monitorização do estado ou para várias funções de controlo, LED de indicação de estado de comunicação. Terminais máx. 2,5 mm ² (AWG 11) Consumo de corrente: <100 mA
	Dimensões: 45 x 100 x 115 mm (2 x 4 x 4,5 pol.)
Módulo de saída (LZX919)	2 saídas de corrente analógicas (0-20 mA ou 4-20 mA, máx. 500 Ohm) Terminais máx. 2,5 mm ² (AWG 11) Consumo de corrente: <150 mA
	Dimensões: 23 x 100 x 115 mm (1 x 4 x 4,5 pol.)
Módulo de entrada (LZX921)	Entradas analógicas/digitais (podem ser programadas como 0-20 mA ou 4-20 mA), ENTRADA ou ENTRADA digital Resistência interna: 180 Ohm Terminais máx. 2,5 mm ² (AWG 11) Consumo de corrente: <100 mA
	Dimensões: 23 x 100 x 115 mm (1 x 4 x 4,5 pol.)

Dimensions

In Inches (In.).



1.1 Dimensões do controlador

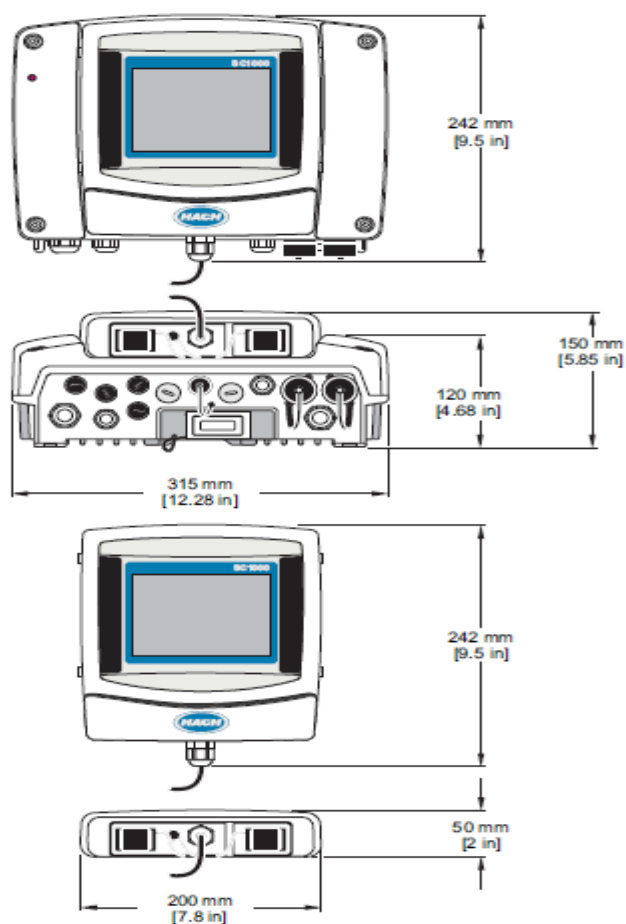


Figura 1 Dimensões do controlador SC1000

Technical Data*

Range	200 - 2,000,000 microSiemens/cm
Operating Temperature Range	-10 - 200 °C (14 - 392 °F); limited by sensor body material and mounting hardware.
Flow Rate	3 m (10 ft.) per second, maximum
Temperature Sensor	PT1000 RTD
Sensor Cable	<p>Polypropylene and PVDF Sensors: 5 conductor (plus two isolated shields) cable with XLPE (cross-linked polyethylene) jacket; rated to 150 °C (302 °F); 6 m (20 ft.) long</p> <p>PEEK and PFA Sensors: 5 conductor (plus two isolated shields) cable with PFA-coated jacket; rated to 200 °C (392 °F); 6 m (20 ft.) long</p>
Wetted Materials	Polypropylene, PVDF, PEEK or PFA
Pressure/ Temperature Limits	<p>Polypropylene: 6.9 bar at 100 °C (100 psi at 212 °F)</p> <p>PVDF: 6.9 bar at 120 °C (100 psi at 248 °F)</p> <p>PEEK and PFA: 13.8 bar at 200 °C (200 psi at 392 °C)</p> <p>Maximum pressure is dependent on mounting hardware.</p>

*Subject to change without notice.

In no event will the manufacturer be liable for direct, indirect, special, incidental or consequential damages resulting from any defect or omission in this manual. The manufacturer reserves the right to make changes in this manual and the products it describes at any time, without notice or obligation. Revised editions are found on the manufacturer's website.

Cotação Nº 1833568: Page: 2 / 6

Pos. Pos. Conc.	Nº Item	Pcs	Preço total
1.1	LXV404.99.00501 sc200 Controller, - 1 canal DIGITAL (admite qualquer sensor SC) Controlador digital para dois canais DIGITAIS de medida e controlo de: ECHEM - pH/ Cond/ Redox/ O2 (LDO óptico) Desinfecção - Cl/ ClO2/ O3 Nutrientes - NH4/ P /PO4 /NOx / Sólidos -partículas/ SST/ Turvação/ Lamas 2 Saldas analógicas 0/4mA e relés programáveis Alimentação 220Volt 50Hz Fornecido sem cabo de alimentação	1.00 pcs	826,20 EUR
1.2	TSE999 Item n.º D3725E2T.99 Sensor Indutivo para a medida de condutividade. Sensor de temperatura interno. Inclui gateway externo para ligação a controlador SC e cabo de 1 m. desde gateway ao controlador. Tipo: Indutivo Constante de célula: 3,25 Gama de medida: 0,2..2000 mS/cm Corpo: Polipropileno Temperatura máxima: 100°C Sensor de temperatura: Pt1000 Montagem: Conversível com rosca ¾" NPT Pressão máx.: 6,9 Bar a 100°C Diâmetro: 40 mm sensor, 30 mm corpo de sensor Comprimento de Inserção: 79 mm Cabo de ligação: 5 m cabo com conector roscado até gateway, 1 m de cabo desde gateway até controlador.	1.00	910,51 EUR
1.3	LZY714.99.20410 Sistema de montagem em PVC para sonda de Conductividade, Composto por vara de 2mts, acessório com rosca 1"NPT para fixação de sonda e cápsula de acabamento na cor violeta para selagem e identificação do sistema (exclui acessórios de fixação)	1.00 pcs	113,30 EUR

HACH LANGE Lda
Avenida do Forte nº 3
Edifício Suécia III - Lote 035 - R/C
2794-044 Camarate-Lisboa
Tel. +351 214 253 420
Fax +351 214 253 429
Info-pt@hach.com
pt.hach.com

DEUTSCHE BANK (Portugal), S.A.
IBAN: PT50004300010321316630164
BIC: DEUTPTPL

N.º Cont. 507 155 165 - Capital Social € 5.000 - Sociedade por Quotas

Cotação Nº 1833568: Page: 3 / 6

Pos. Pos. Conc.	Nº Item	Pcs	Preço total
1.4	S-XCOMM-PECHEM Comissionamento eChem - Geral Com o Serviço de Comissionamento garante a funcionalidade total e desempenho Ideal do seu equipamento desde a sua colocação em serviço pelos nossos Técnicos. Este Serviço de Comissionamento (parametrização, formação e instruções de boas práticas) acrescenta ainda como vantagem adicional a data de início da contagem do período de garantia pois é efectivo à data deste serviço ao invés da data da factura, sempre que este se verifique até 6 meses da data da mesma. .	1.00	456,00 EUR

Sem IVA	2.306,01 EUR
Coluna IVA 23,00% I.V.A.	530,38 EUR
Soma total	2.836,39 EUR

Alternativas

Pos. Pos. Conc.	Nº Item	Pcs	Preço total
1.1	LXV404.99.00551 Controlador Sc200, 2 canais digitais Controlador digital para dois canais DIGITAIS de medida e controlo de: ECHEM - pH/ Cond/ Redox/ O2 (LDO óptico) Desinfeção - Cl/ ClO2/ O3 Nutrientes - NH4/ P /PO4 /NOx/ Sólidos -partículas/ SST/ Turvação/ Lamas 2 Saídas analógicas 0/4mA e relés programáveis Alimentação 220Volt 50Hz Fornecido sem cabo de alimentação	1.00 pcs	946,56 EUR
1.3	LZY714.99.21410 Sistema de montagem em PVC para Conductividade, Composto por vara de 2mts, acessório com rosca 1"NPT para fixação de sonda e cápsula de acabamento na cor violeta para selagem e identificação do sistema, Incluido acessório giratório de fixação do sistema.	1.00 pcs	296,82 EUR

HACH LANGE Lda
Avenida do Forte nº 3
Edifício Suécia III - Lote 035 - R/C
2794-044 Camarate-Lisboa
Tel +351 214 253 420
Fax +351 214 253 429
Info-pt@hach.com
pt.hach.com

DEUTSCHE BANK (Portugal), S.A.
IBAN: PT50004300010321316630164
BIC: DEUTPTPL

N.º Cont. 507 155 165 - Capital Social € 5.000 - Sociedade por Quotas

Cotação Nº 1833568: Page: 4 / 6

Opções para grupo

Pos. Pos. Conc.	Nº Item	Pcs	Preço total
1.1	9220600	1.00 pcs	98,80 EUR
	Caixa de instalação mural ou em suporte de chão para controlador Sc200 com tampa transparente com proteção UV para proteção às condições climáticas adversas como Sol, chuva e vento		

PORTES DE ENVIO:

Incluir-se-á na factura.

Serviço de transporte terrestre normal 5 a 7 dias
serviço de transporte expresso 48 a 72 horas
(após saída do nosso armazém)

Encomendas 0 € até 150 € - (serviço normal) 26,70 € (serviço expresso) 56,60 €
Encomendas 151 € até 1.000 € - (serviço normal) 34,50 € (serviço expresso) 73,70 €
Encomendas 1.001 € até 2.500 € - (serviço normal) 61,20 € (serviço expresso) 97,30 €
Encomendas 2.501 € até 10.000 € - (serviço normal) 111,40 € (serviço expresso) 155,30 €

Para as encomendas superiores a 10.000 Euros o valor dos portes de envio serviço terrestre normal será de 1,00% do valor líquido.

Para as encomendas superiores a 10.000 Euros o valor dos portes de envio serviço de transporte expresso será de 1,20% do valor líquido.

(valores sujeitos a IVA à taxa legal em vigor à data da factura)
Incoterm CPT

Devido às circunstâncias em que nos encontramos, o custo inerente ao envio dos bens aumentou consideravelmente e para fazer face ao custo dos transportes, a Hach precisa aumentar temporariamente o custo dos portes. Estamos atentos aos desafios da oferta e procura do mercado dos transportes e a trabalhar para minimizar o impacto nos nossos clientes.
Ainda assim, incorremos num aumento substancial nos custos de transporte para manter a movimentação dos bens. A Hach sofreu um grande aumento por parte das principais transportadoras nossas parceiras e, como resultado desse aumento nos custos de transporte e para garantir a entrega do produto, torna-se necessário, nesta fase, ajustar a tabela de portes aos nossos clientes.
Estamos atentos às constantes alterações dos custos de forma a minimizar os aumentos sempre que possível. Continuamos comprometidos em manter a nossa tabela de portes competitiva para minimizar o impacto nos nossos clientes.

A nossa proposta tem por base as condições de venda de produtos e serviços em vigor na HACH.
Pode consultar estas condições descritas na nossa página Internet Online www.pt.hach.com
Queira contactar-nos caso pretenda receber uma cópia em papel do documento atrás referido

A entrega de qualquer produto e a prestação de quaisquer serviços aqui citados estão condicionadas à (I) proposta ou projecto subjacente adjudicada ao destinatário desta cotação e à (II) verificação da conformidade do negócio do destinatário de acordo com a política de conformidade Hach's Compliance e o procedimento Channel Partner Toolkit

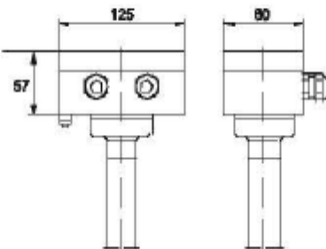
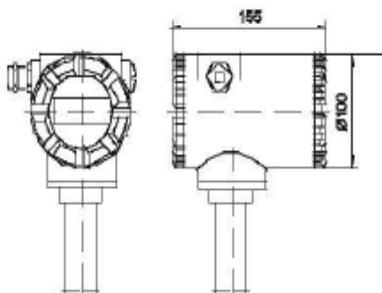
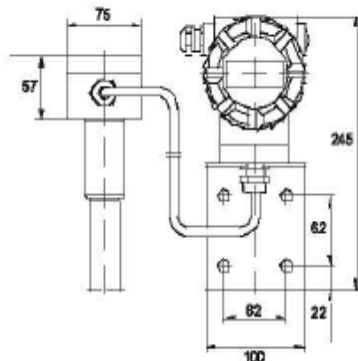
HACH LANGHE Lda
Avenida do Forte nº 3
Edifício Suécia III - Lote 035 - R/C
2794-044 Camarate-Lisboa
Tel +351 214 253 420
Fax +351 214 253 429
info-pt@hach.com
pt.hach.com

DEUTSCHE BANK (Portugal), S.A.
IBAN: PT50004300010321316630164
BIC: DEUTPTPL

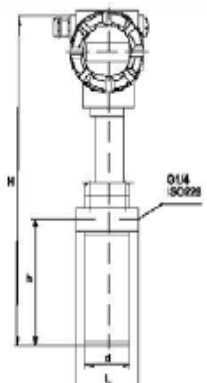
H.6 Sensor de densidade da marca Bopp & Reuther da Plexus

5. CONSTRUCTION DETAILS

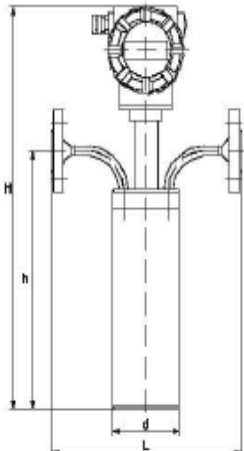
5.1 Design / dimensions

PV, PK preamplifier	TV Transmitter	TW with cable length 1,5 m
		

DIMF 1.3

	Dimensions (mm)		DIMF 1.3 PV	DIMF 1.3 PK	DIMF 1.3 TV	DIMF 1.3 TW	
	Length by connection type (L)						
	Female thread	Flange					
	82	200					
			H	374	241	412	408
			h	155	155	155	155
d			60,3	60,3	60,3	60,3	

DIMF 2.0 / 2.1

	Dimensions (mm)		DIMF 2.0 PV	DIMF 2.0 TV	DIMF 2.0 TW	DIMF 2.1 PV	DIMF 2.1 TV	DIMF 2.1 TW	
	Length by connection type (L)								
	Swagelok, food version	Flange							
	250	250							
	DIMF 2.1 only Flange version L=450 mm		H	430	468	464	776	814	810
			h	301	301	301	643	643	643
d			88,9	88,9	88,9	219,1	219,1	219,1	

6. OPERATING CONDITIONS

6.1 Degree of protection

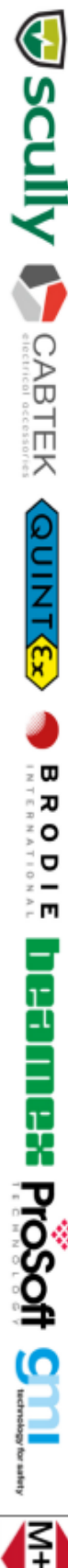
DIMF 1.3, 2.0, 2.1 T EExi :	ambient temperature -40 to +58°C	Housing IP67	Ex-protection II ½ G EEx ia IIC T4 measuring tube designed for Zone 0
DIMF 1.3, 2.0, 2.1 T EExd :	-40 to +58°C	IP67	note special condition II 2 G EEx d [ib] IIC T4
DIMF 1.3, 2.0, 2.1 P EExi :	-50 to +70 / +85°C	IP65	note special condition II 2G EEx ib IIC T6/T5
DIMF 1.3 P EExd :	-40 to +60°C	IP65	II 2G EEx d [ib] II T4

Protection class Housing IP according to IEC 529 / EN 60529, Ex-approval Directive 2014/34/EU

Attention: The LC-Display of the Transmitter TV works from -10°C to +70°C. Tantalum version with TVS EExi II2G EEx ia IIC T4

6.2 Medium pressure limit – process connection

	DIMF 1.3	DIMF 2.0	DIMF 2.1
Medium pressure limit	up to max. 100 bar depending on process connection	160 bar	40 bar
Process connection	<p>Female thread G¾ according to ISO 228</p> <p>Flange version according to DIN 2545: DN10 PN 40</p> <p>Flange version according to DIN 2547: DN10 PN100</p> <p>Flange version according to ANSI B 16.5: ½" ANSI150 RF ½" ANSI300 RF ½" ANSI600 RF</p>	<p>Swagelok for outside tube diameter 12 mm</p> <p>Food connection Aseptic-threaded socket (IDN11864): Rd 28 1/8 PN16 NAUE DN10 PN16 Threaded socket (DIN11851): Rd28 1/8 PN10 TRI-Clamp (DIN32676) DN15 PN16</p> <p>Flange version according to DIN 2545: DN15 PN 40 DN25 PN40</p> <p>Flange version according to DIN 2547: DN15 PN100 DN25 PN100 DN25 PN160</p> <p>Flange version according to ANSI B 16.5: ½" ANSI150 RF ½" ANSI300 RF ½" ANSI600RF 1" ANSI150 RF 1" ANSI300 RF 1" ANSI600 RF 1" ANSI1500 RF (PN160)</p>	<p>Flange version according to DIN EN 1091: DN25 PN40 DN50 PN 40</p> <p>Flange version according to ANSI B 16.5: 1" ANSI150 RF 1" ANSI300 RF 2" ANSI150 RF 2" ANSI300 RF</p>



1. INTRODUÇÃO

1.1. Razão e Objectivo da Proposta

Em seguimento à vossa estimada consulta e em conformidade com os elementos de consulta por v/ fornecidos, somos deste modo detalhar os nossos modos de execução, assim como limites de fornecimento de materiais e mão-de-obra na presente memória referente ao fornecimento de "Medidor de concentração".

1.2. Base de Proposta

A nossa proposta tem por base a V/ documentação.

2. PROPOSTA COMERCIAL

2.1. Tabela de Preços Unitários e Conformidades

Os materiais e equipamentos a utilizar nesta proposta encontram-se em TOTAL CONFORMIDADE com o Caderno de Encargos não obstante os descritos na seguinte tabela:

Nota: E - Elevado - O proposto excede a funcionalidade ou funcionamento requerido;
C - Conforme - O proposto está exactamente conforme a funcionalidade(s) e fornecimento(s) requerido(s);
D - Desvio - O Proposto apresenta pequenos desvios à especificação, os quais necessitam de ser clarificados durante a fase de proposta e sempre antes da respectiva adjudicação;
NC - Não Conforme - Não se consegue cumprir um ou mais pontos do item mencionado, e por esse motivo, não apresentamos proposta para o referido;
N/A - Não Aplicável - Não é apresentada proposta para o item em referência.

Item	Descrição	Conformidade	Marca	Un	Qtd	Unitário	Total
1	Density meter	C	BOPP & REUTHER	Un	1	7,852.00 €	7,852.00 €
2	Portes	C	UPS	VG	1	150.00 €	150.00 €
PREÇO TOTAL GLOBAL							8,002.00 €

2.2. Valor

€ 8,002.00 (oito mil e dois euros).

Sobre este valor acresce a taxa de IVA em vigor.






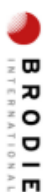





2.3. Validade da Proposta

A presente proposta é válida por 60 (sessenta) dias a partir da data de apresentação.

2.4. Condições de Pagamento

Factura a 30 dias com a entrega dos equipamentos.

Reservamos o direito de cobrar juros de mora, a partir da data de vencimento da factura, de acordo com a alínea b) do art. 1.º e o n.º 2 do art. 2.º da Portaria n.º 277/2013, de 26 de agosto.

 		DATA - 2020-10-02
		REVISÃO - 00 PÁG. 4 DE 5
        	Reservamos também o direito de não fornecer materiais ou serviços constantes da nossa proposta se, à data do fornecimento, o cliente estiver atrasado com o pagamento relativo a materiais e/ou serviços anteriormente fornecidos e/ou facturados.	
	Reservamos ainda o direito de propriedade de todo o material instalado e/ou fornecido até à completa liquidação do débito relativo aos equipamentos em questão.	
	2.5. Prazo de Garantia	
	O prazo de garantia é de 12 meses a partir da data de envio.	
	2.6. Descrição dos Equipamentos	
	1 (um) BOPP & REUTHER density meter for liquids DIMF2.0TVS-I-10-D15-M-1-H, with compact mounted HART transmitter and integrated PT 1000 for temperature compensation.	
	Process connection:	Flanges acc. DIN DN15 PN40
	Electrical connection:	Cable gland M20 x 1,5
	Power supply:	2-wire NAMUR or 14-30 VDC
	Transmitter TR	EExi
	Transmitter:	With HART-communication, 2 line LC display
	Materials	
	Housing:	1.4571
	Wetted parts:	Hastelloy C4
	Sensor data	
	Pressure max.:	40 bar
	Temperature range:	-40 bis +150 °C
	Density range:	0 ... 5000 kg/m³
	Calibrated range:	400 ... 2000 kg/m³
	Process data	
	Liquid:
	Viscosity:	... mPas
	Pressure max.:	... to ... bar
	Temperature max :	.. to .. °C
	Temp. expansion factor:	kg/m³ x K
	Output:	... to kg/m³ = 4 bis 20 mA
	Accuracy:	< +/- 0,2 kg/m³ at reference conditions (water, 20°C)
	Repeatability:	< +/- 0,05 kg/m³ at reference conditions (water, 20°C)
	Nota do fabricante: <i>Please consider the density meter below as an example (Hastelloy C4 pipe). The density meter has no gaskets and is nearly wear free. If there are deposits, then you will have to clean the pipe. To check the density, you can fill the meter with demineralized water and read the density and temperature at the display. Then you can compare it with a water table and see if the meter still measures the right density.»</i>	

H.7 Transmissor prosonic FMU90 e sensor de ultrassons prosonic FDU91 da marca Endress & Hauser

Prosonic S FMU90

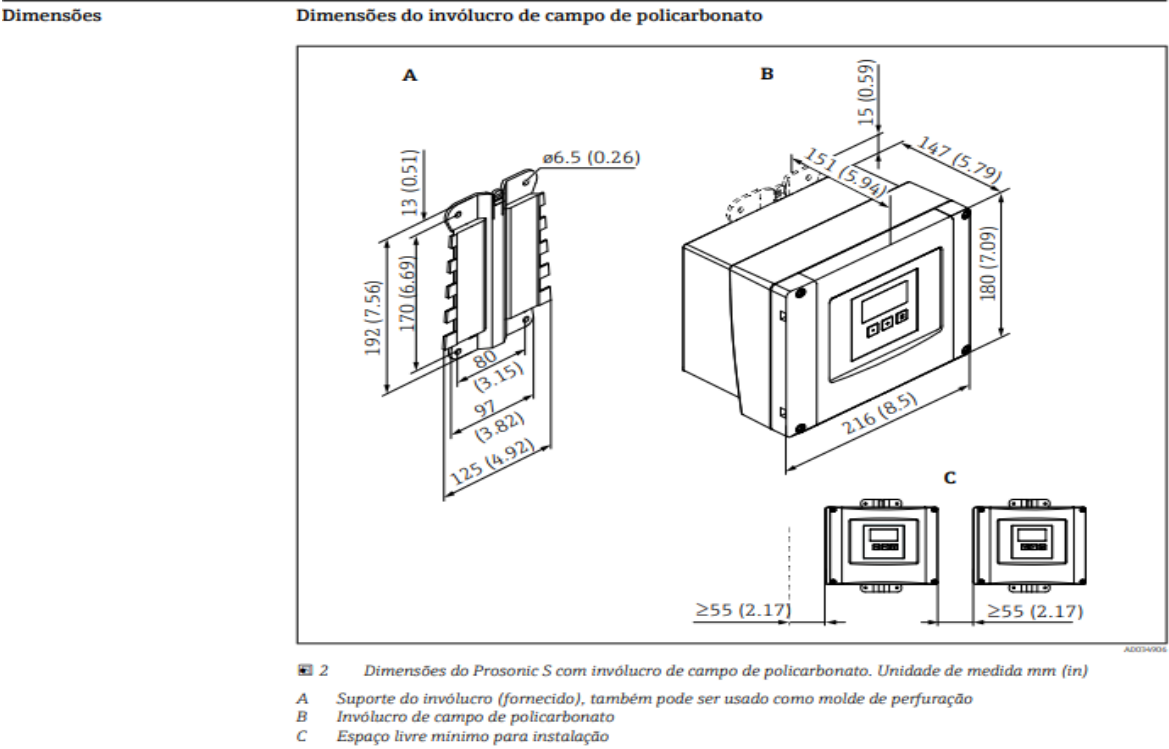
Características de desempenho

Condições de operação de referência	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatura: +24 °C (+75 °F) ± 5 °C (± 9 °F) ▪ Pressão: 960 mbar (14 psi) ± 100 mbar (± 1.45 psi) ▪ Umidade: 60 % r.F. ± 15 % r.F. ▪ Superfície do meio: preferencialmente uma superfície refletora (por ex. superfície líquida calma e uniforme de 1 m² (10.76 ft²)) ▪ Alinhamento do sensor: vertical em relação à superfície do meio ▪ Sem ecos de interferência no feixe do sinal ▪ Configurações dos parâmetros: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formato do tanque = teto plano ▪ Propriedade do meio = líquido ▪ Condições de medição = superfície calma
Erro máximo medido	Determinado sob condições de operação de referência conforme EN 61298-2: ± 0,2% em relação ao span máximo do sensor
Erro medido	Determinado sob condições de operação de referência; inclui linearidade, reprodutibilidade e histerese: ± 2 mm (± 0.08 in) + 0.17 % da distância medida
Resolução do valor medido	1 mm (0.04 in) com FDU90/FDU91
Frequência de medição	<p>Máx. 3 Hz</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ O valor exato depende dos parâmetros de aplicação e da versão do equipamento. ▪ A frequência máxima de medição é alcançada em: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Calibração vazio ≤ 2 m (6.6 ft) ▪ Condições de medição = Teste: filtro desligado
Influência do vapor do processo	<p>Desprezível se $p_v \leq 50$ mbar (1 psi) a $T = 20$ °C (68 °F)</p> <p>Meio que satisfazem essas condições incluem:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Água ▪ Soluções aquosas ▪ Soluções água/sólido ▪ Ácidos diluídos (ácido clorídrico, ácido sulfúrico etc.) ▪ Bases diluídas (solução de hidróxido de sódio etc.) ▪ Óleos ▪ Graxas ▪ Água de cal ▪ Resíduos lodosos ▪ Pastas

Ambiente

Temperatura ambiente	<p>-40 para 60 °C (-40 para 140 °F)</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ A funcionalidade do display de LCD se torna limitada a $T_A < -20\text{ °C}$ (-4 °F). ▪ Se o equipamento for operado ao ar livre sob forte luz solar, use uma tampa protetora.
Temperatura de armazenamento	-40 para 60 °C (-40 para 140 °F)
Classe climática	<p>Classe climática do invólucro de campo de policarbonato</p> <p>DIN EN 60721-3 4K2/4K5/4K6/4Z2/4Z5/4C3/4S4/4M2 (DIN 60721-3 4K2 corresponde a DIN 60654-1 D1)</p> <p>Classe climática do invólucro de campo de alumínio</p> <p>DIN EN 60721-3 4K2/4K5/4K6/4Z2/4Z5/4C3/4S4/4M2 (DIN 60721-3 4K2 corresponde a DIN 60654-1 D1)</p> <p>Classe climática do invólucro de trilho DIN</p> <p>DIN EN 60721-3 3K3/3Z2/3Z5/3B1/3C2/3S3/3M1 (DIN 60721-3 3K3 corresponde a DIN 60654-1 B2)</p>
Resistência contra vibração	<p>Resistência à vibração do invólucro de campo de policarbonato</p> <p>DIN EN 60068-2-64 / IEC 68-2-64; 20 a 2000 Hz; 1,0 (m/s²)/Hz</p> <p>Resistência à vibração do invólucro de campo de alumínio</p> <p>DIN EN 60068-2-64 / IEC 68-2-64; 20 a 2000 Hz; 1,0 (m/s²)/Hz</p> <p>Resistência à vibração do invólucro de trilho DIN</p> <p>DIN EN 60068-2-64 / IEC 68-2-64; 20 a 2000 Hz; 0,5 (m/s²)/Hz</p>
Grau de proteção	<p>Grau de proteção do invólucro de campo de policarbonato</p> <p>IP66 / NEMA 4x</p> <p>Grau de proteção do invólucro de campo de alumínio</p> <p>IP66 / NEMA 4x</p> <p>Grau de proteção do invólucro de trilho DIN</p> <p>IP20</p> <p>Grau de proteção do display remoto</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ IP65 / NEMA 4 (na parte da frente, se instalado em uma porta de gabinete) ▪ IP20 (na parte traseira, se instalado em uma porta de gabinete)
Compatibilidade eletromagnética (EMC)	<p>Compatibilidade eletromagnética de acordo com todas as especificações relevantes da série EN 61326 e NAMUR Recomendação EMC (NE 21). Para mais detalhes, consulte a Declaração de conformidade.</p> <p>Em relação a emissões de interferência, o equipamento atende aos requisitos da classe A, e é somente destinado ao uso em "ambiente industrial".</p>

Construção mecânica



Ambiente

Grau de proteção	Testado conforme IP68/NEMA6P (24 h submergido a 1.83 m (6 ft))
Resistência contra vibração	DIN EN 600068-2-64; 20 para 2 000 Hz; 1 (m/s ²) ² /Hz; 3x100 min
Temperatura de armazenamento	Idêntico à temperatura do processo
Resistência a choque térmico	Baseado em DIN EN 60068-2-14; teste conforme as temperaturas máx./mín. do processo; 0.5 K/ min; 1 000 h
Compatibilidade eletromagnética	Compatibilidade eletromagnética de acordo com todas as especificações relevantes da série EN 61326 e NAMUR Recomendação EMC (NE 21). Para mais detalhes, consulte a Declaração de conformidade. Em relação a emissões de interferência, o equipamento atende aos requisitos da classe A, e foi projetado apenas para uso em "ambiente industrial".

Endress+Hauser

11

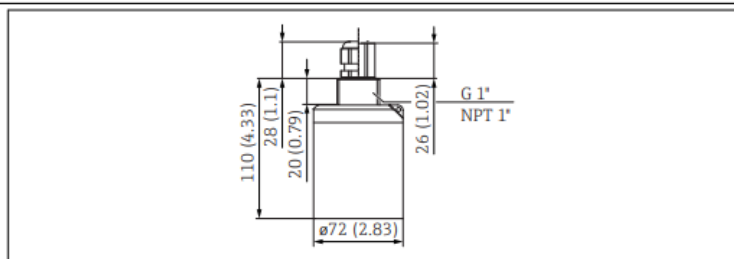
Prosonic S FDU91

Processo

Temperatura do processo	-40 para +80 °C (-40 para +176 °F) Para evitar o acúmulo de gelo no sensor, os sensores estão disponíveis em uma versão com aquecimento do sensor integrado.
Pressão de processo	0.7 para 4 bar (10.15 para 58 psi)

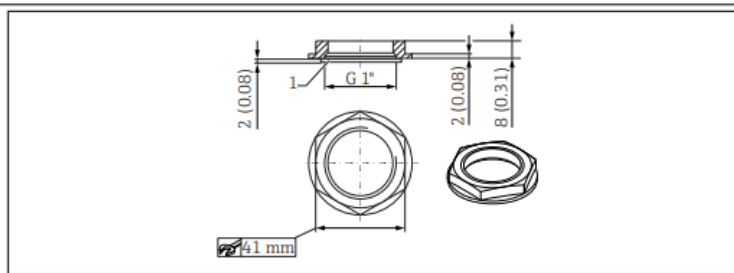
Construção mecânica

Dimensões



9 Dimensões. Unidade de medida mm (in)

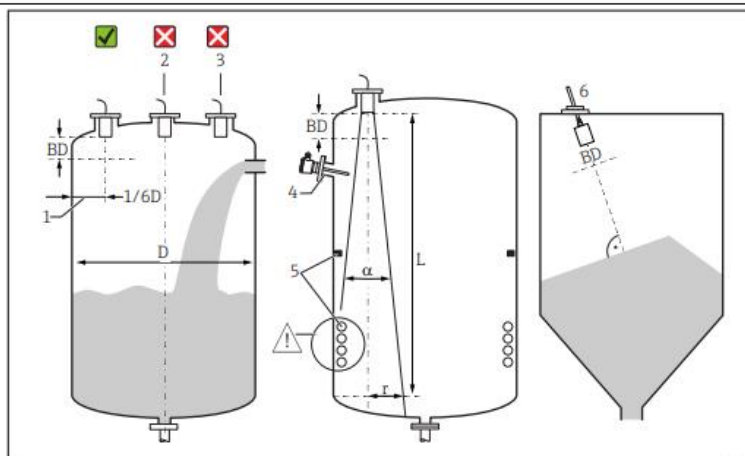
Dimensões da contraporca G1"



10 Contraporca; dimensões. Unidade de medida mm (in)

Instalação

Condições de instalação para medição de nível contínuo



5 Condições de instalação para medição de nível contínuo

- 1 Distância recomendada da parede do recipiente: $1/6$ do diâmetro D do recipiente.
 - 2 Não instale no centro do recipiente.
 - 3 Evite medições através da cortina de enchimento.
 - 4 Não pode haver instalações internas no feixe do sinal.
 - 5 Instalações internas simétricas, em particular, impactam negativamente a medição.
 - 6 Para sólidos a granel: usando a unidade de alinhamento FAU40, alinhe o sensor de forma que ele esteja perpendicular à superfície do produto.
- BD Distância de bloqueio

Ângulo de emissão/feixe

- α (típico) = 9°
- L (máx.) = 10 m (33 ft)
- r (máx.) = 0.79 m (2.6 ft)

Outras condições

- A extremidade inferior do sensor deve estar localizada dentro do recipiente
- O nível máximo não pode penetrar a distância de bloqueio

✓	Contactos de saída	3	3x relé, SPDT	€ 138,36
✓	Alimentação elétrica	A	90-253VAC	€ 0,00
✓	Aplicação	4	Instrumento universal (Nível + Caudal + controlo adicional de bombas)	€ 173,44
✓	Caixa, Material	1	de campo em PC, IP66 NEMA4x	€ 75,99
✓	Entrada de nível	2	2x sensor FDU9x/8x	€ 173,44
✓	Entrada adicional	A	sem	€ 0,00
✓	Aprovação	R	Para áreas não classificadas	€ 0,00
✓	Operação	C	Display iluminado + teclado	€ 120,83
✓	Saída	2	2x 0/4-20mA HART	€ 173,44
✓	Função datalog	A	Função de base	€ 0,00
✓	Idioma	1	de, en, nl, fr, es, it, pt	€ 0,00
✓	Opção adicional	A	Versão de base	€ 0,00
FMU90 - R41CA232AA1A		<div> <div>—</div> <div>1</div> <div>+</div> </div> PC		€ 1.611,77
<div> <div>✓</div> <div>Exibir detalhes</div> </div>		<div> <div></div> <div></div> <div></div> </div>		

Preço de venda				
✓	Ligação ao processo	G	Rosca ISO228 G1", em PVDF	€ 0,00
✓	Comprimento do cabo	1	5m/16ft	€ 0,00
✓	Aquecimento	A	sem	€ 0,00
✓	Aprovação	R	Para áreas não classificadas	€ 0,00
✓	Opção adicional	A	Versão base	€ 0,00
FDU91 - RG1AA		<div> <div>—</div> <div>1</div> <div>+</div> </div> PC		€ 370,27
<div> <div>✓</div> <div>Exibir detalhes</div> </div>		<div> <div></div> <div></div> <div></div> </div>		